

15-ET 749466



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

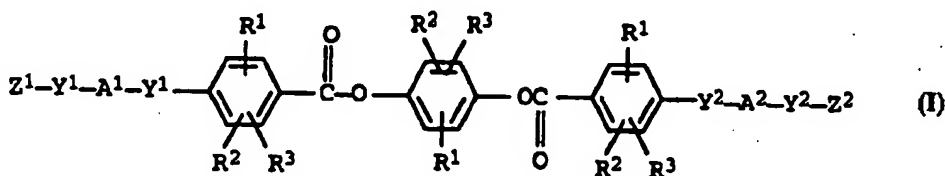
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09K 9/38	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/24454 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 1995 (14.09.95)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00707</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1995 (27.02.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 08 171.5 11. März 1994 (11.03.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). DELAVIER, Paul [DE/DE]; Mundenheimer Strasse 148, D-67061 Ludwigshafen (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	

(54) Title: NOVEL POLYMERISABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: NEUE POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN



(57) Abstract

The invention concerns mixtures of liquid-crystalline compounds containing at least two different substances of general formula (I) in which the radicals Z¹, Z², independently of one another, mean a polymerisable group, Y¹, Y², independently of one another, mean a direct bond, -O-, -COO-, -OCO- or -S-, A¹, A², independently of one another, mean a spacer, and R¹, R² and R³ mean conventional substituents. The invention further concerns novel compounds of the given formula, in which at least two of the radicals Z¹, Z², Y¹, Y², A¹ or A² do not correspond. The mixtures and compounds according to the invention are suitable, inter alia, as a base material for colouring effect and piezo materials, preferably in chirally doped form.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, die mindestens zwei verschiedene Substanzen der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der die Reste Z¹, Z² unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe, Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -COO-, -OCO- oder -S-, A¹, A² unabhängig voneinander einen Spacer und R¹, R² und R³ übliche Substituenten bedeuten sowie neue Verbindungen der angegebenen Formel, bei denen mindestens zwei der Reste Z¹, Z², Y¹, Y², A¹ oder A² nicht übereinstimmen. Die erfindungsgemäßen Mischungen und Verbindungen eignen sich u.a. als Basismaterial für Farbeffekt- und Piezomaterialien, vorzugsweise in chiral dotierter Form.

Best Available Copy

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Neue polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen

Beschreibung

- 5 Wie für formanisotrope Medien bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallellagerung der Moleküllängsachsen existiert.
- 10 Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl
- 15 im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die cholesterische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 52, 631 (1970); H. Baessler, T.M. Laronge, M.M. Labes, J. Chem. Phys., 51, 799 (1969); H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Z. Naturforschg. 28a, 799 (1973); H. Stegemeyer, K.J. Mainusch, Naturwiss., 58, 599 (1971), H. Finkelmann, H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 869 (1974)).
- 25
- 30 Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden
- 35 Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichtes einer
- 40 cholesterischen Schicht variiert werden. Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester und Orientierung in der cholesterischen Phase, z.B. nach der Photovernetzung, ein stabiles, farbiges
- 45 Netzwerk hergestellt werden, dessen Konzentration an chiraler Komponente dann aber nicht mehr verändert werden kann (G. Galli, M. Laus, A. Angelon, Makromol. Chemie, 187, 289 (1986)). Durch

Zumischen von nichtvernetzbaaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndricks, D.J. Broer, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydro-silylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylat-haltigen Mesogenen mit definierten zyklischen Siloxanen und anschließende Photopolymerisation ein cholesterisches Netzwerk gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von 10 bis zu 50 % an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile (F.H. Kreuzer, R. Maurer, Ch. Müller-Rees, J. Stohrer, Vortrag Nr. 7, 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1993).

15

In der Anmeldung DE-OS-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung cholesterolhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu cholesterischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente 20 in der Mischung ca. 94 %. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.

- 25 Neben oben beschriebenen nematischen und cholesterischen Netzwerken sind auch smektische Netzwerke bekannt, welche insbesondere durch Photopolymerisation/Photovernetzung von smektisch flüssigkristallinen Materialien in der smektisch flüssigkristallinen Phase hergestellt werden. Die hierfür verwendeten 30 Materialien sind in der Regel symmetrische, flüssigkristalline Bisacrylate, wie sie z.B. D.J. Broer und R.A.M. Hikmet, Makromol. Chem., 190, 3201-3215 (1989) beschrieben haben. Diese Materialien weisen aber sehr hohe Klärtemperaturen von $> 120^{\circ}\text{C}$ auf, so daß die Gefahr einer thermischen Polymerisation gegeben ist. Durch 35 Zumischen chiraler Materialien können beim Vorliegen einer S_c -Phase piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden (R.A.M. Hikmet, Macromolecules 25, S. 5759, 1992).

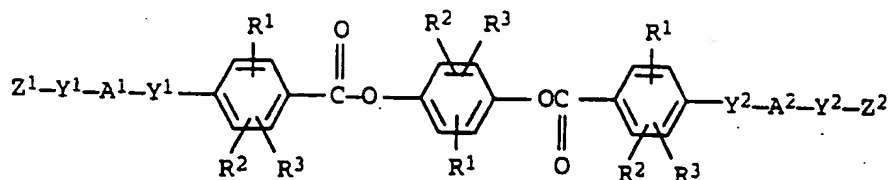
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Herstellung neuer 40 polymerisierbarer nematisch flüssigkristalliner Materialien, die allein oder in Mischungen mit anderen polymerisierbaren nematischen Flüssigkristallen breite nematische Phasenbereiche und Klärtemperaturen unterhalb 120°C aufweisen und die unterhalb von 120°C verarbeitet werden können.

45

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die flüssigkristallinen Mischungen gelöst, die mindestens zwei verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel I

5

10



enthalten, in der die Reste

15 Z^1 , Z^2 unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,

Y^1 , Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$ oder $-S-$,

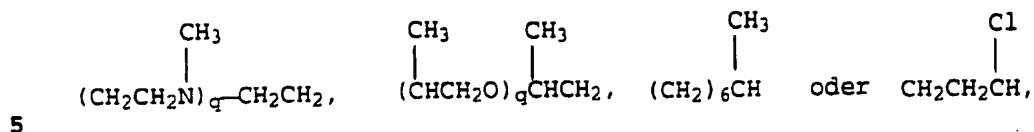
20 A^1 , A^2 unabhängig voneinander einen Spacer und

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - bis C_{20} -Monoalkylaminocarbonyl, Formyl, C_1 - bis C_{20} -Alkylcarbonyl,

25 Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C_1 - bis C_{20} -Alkylcarbonyloxy, C_1 - bis C_{20} -Alkylcarbonylamino, Hydroxy oder Nitro bedeuten.

Bevorzugte Gruppen Z^1 und Z^2 sind solche, die durch einen photochemischen Initiierungsschritt polymerisiert werden können, also
30 insbesondere Gruppen der Struktur: $CH_2=CH-$, $CH_2=CCl-$, $CH_2=C(CH_3)-$ oder 4-Vinylphenyl. Bevorzugt sind $CH_2=CH-$, $CH_2=CCl-$ und $CH_2=C(CH_3)-$, wobei $CH_2=CH-$ und $CH_2=C(CH_3)-$ besonders bevorzugt sind.

35 Für Y^1 und Y^2 sind neben einer direkten Bedeutung insbesondere Ether- und Estergruppen zu nennen. Als Spacer A^1 und A^2 können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden. Üblicherweise sind die Spacer über Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit Z verknüpft. Die Spacer enthalten in der Regel
40 0 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH_3 unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht. Repräsentative Spacer sind beispielsweise $(CH_2)_p$, $(CH_2CH_2O)_qCH_2CH_2$, $(CH_2CH_2S)_qCH_2CH_2$,
45 $(CH_2CH_2NH)_qCH_2CH_2$,

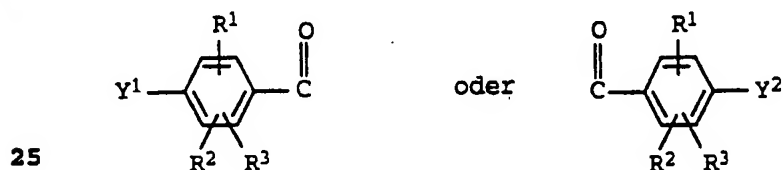


wobei q 1 bis 3 und p 1 bis 12 sind.

Die Reste R¹, R² und R³ in den Mischungskomponenten der Formel I
 10 können Wasserstoff oder Substituenten der in Anspruch 1 angegebenen Art sein. Bevorzugt sind solche Reste, die die Ausbildung von smektischen Phasen unterdrücken und die von nematischen Phasen fördern. Vorzugsweise ist einer der Reste R Wasserstoff und insbesondere sollen zwei Reste R Wasserstoff sein. Von den genannten
 15 Resten sind Chlor, Brom, Cyan, Fluor, Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Formyl, Acetyl und Acetoxy sowie länger-kettige mit ≥ 8 C-Atomen bevorzugt.

Der Molekülteil

20



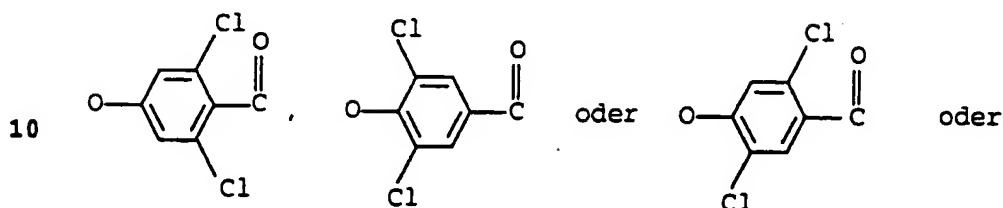
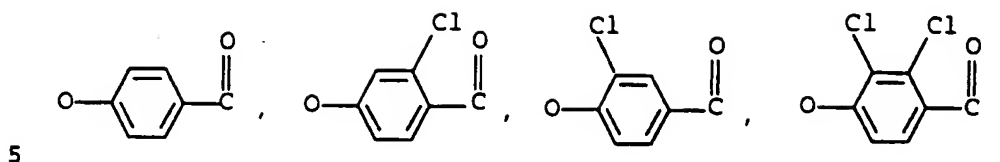
der Verbindungen in den Mischungen gemäß der Formel I in Anspruch 1 hat unabhängig voneinander bevorzugt eine der folgenden
 30 Strukturen:

35

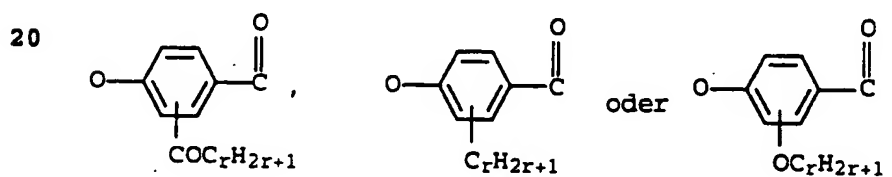
40

45

5



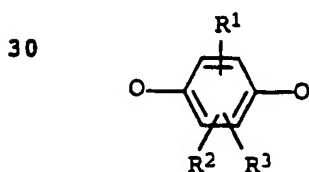
15 analog mit F, Br, CH₃, OCH₃, CHO, COCH₃, OCOCH₃ oder CN anstelle von Cl, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen



25

zu nennen, bei denen r 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Der Molekülteil



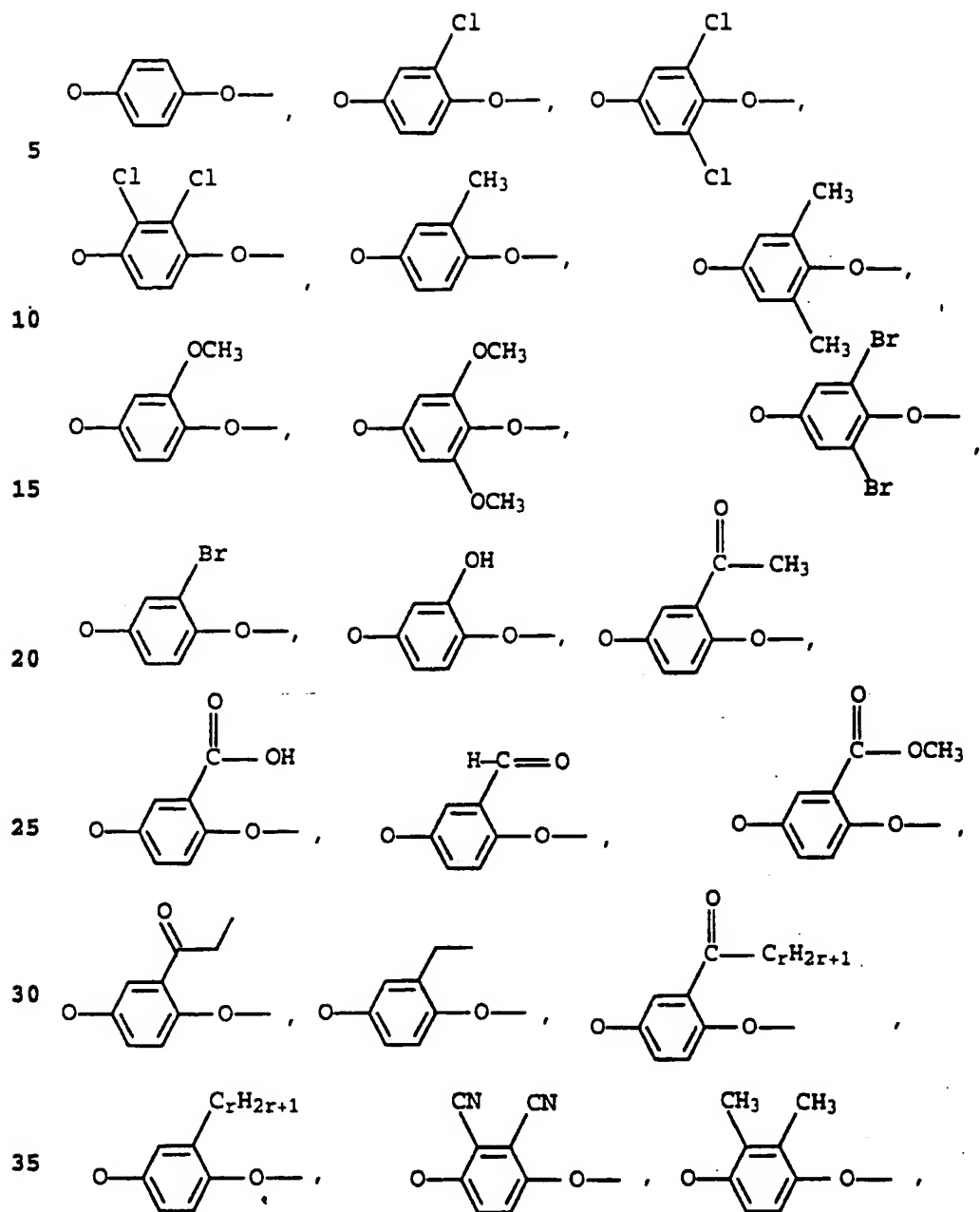
35

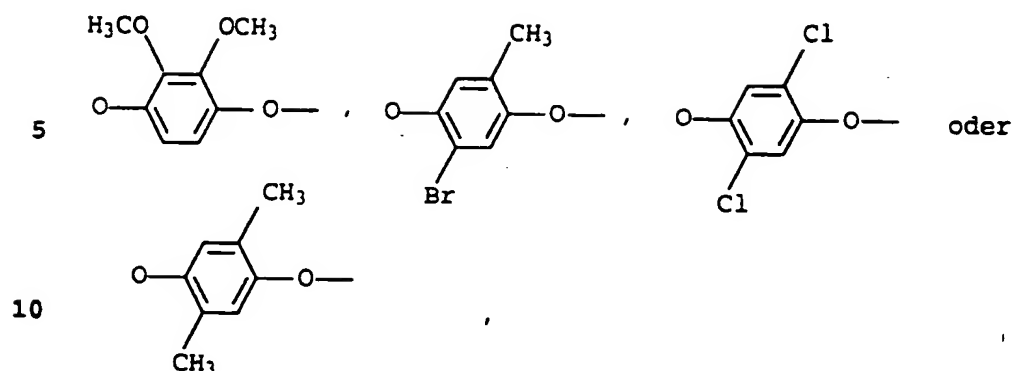
in Formel I entspricht vorzugsweise den Formeln:

40

45

6





15 wobei r die Zahlen 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Besonders gut als Komponenten für die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich die neuen Verbindungen gemäß Anspruch 9. Durch das überraschend unterschiedliche Kristallisationsverhalten der Einzelkomponenten wird der flüssigkristalline Zustandsbereich der Mischungen gemäß Anspruch 1 deutlich erweitert.

Die Herstellung der Mischungen sowie der Verbindungen der Formel I ist nach an sich bekannten Methoden möglich. Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden. Die Verbindungen der Formel I sind flüssigkristallin und können in Abhängigkeit von der Struktur smektische oder nematische Phasen ausbilden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Mischungen sind für alle Zwecke geeignet, bei denen man üblicherweise flüssigkristalline Verbindungen verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mischungen und Verbindungen weisen allein, in Mischungen untereinander oder mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen Phasenstrukturen wie niedermolekulare Flüssigkristalle auf, lassen sich jedoch durch radikalische oder ionische Polymerisationsverfahren in hochvernetzte Polymere mit eingefrorener flüssigkristalliner Ordnungsstruktur überführen.

Zur Einstellung gewünschter Eigenschaften der Mischungen kann es zweckmäßig sein, mehr als zwei Verbindungen der Formel I oder auch Kombinationen erfindungsgemäßer Mischungen mit anderen polymerisierbaren Flüssigkristallen zu verwenden, wobei solche Mischungen durch mechanisches Mischen hergestellt werden können. Das Anpassen der Phasenzustandsbereiche ist insbesondere auch durch Zusatz von nicht flüssigkristallinen polymerisierbaren Komponenten, sogenannten Reaktivverdünnern, wie beispielsweise Hexandioldiacrylat oder Bisphenol-A-diacrylat möglich. Der Zusatz

von Reaktionsverdünnern hat insbesondere auf die Fließviskosität einen günstigen Einfluß. Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich insbesondere als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als photovernetzbare Kleber, als

5 Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays, als Basismaterial für

10 Bauelemente wie z.B. Polarisatoren, Verzögerungsplatten, Linsen und, chiral dotiert, als Basismaterial für Farbeffekt- und Piezomaterialien.

Die Erfindung betrifft weiterhin neue Verbindungen der Formel I,

15 in der R^1 bis R^3 , Z^1 , Z^2 , Y^1 , Y^2 , A^1 und A^2 die angegebene Bedeutung haben und die Gruppen $-A^1-Y^1-$ und Y^2-A^2 nicht gleichzeitig gleiche $-O-$ alkylen-Reste sind.

Beispiele

20

Im folgenden seien einige, in den Beispielen durchgängig benutzte Abkürzungen aufgeführt:

- k kristalline Phase
- 25 n nematische Phase
- ch cholesterische Phase
- s smektische Phase (nicht näher charakterisiert)
- i isotrope Phase

30 Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden polarisationsmikroskopisch bestimmt. Die Temperaturkontrolle erfolgte in einem Mettler Mikroskopheiztisch FP 80/82.

Die als Komponenten der Mischungen verwendeten Monomeren weisen

35 alle polymerisationsfähige Gruppen auf. Die Polymerisation kann bei diesen Materialien photochemisch, durch übliche Radikalbildner oder auch thermisch gestartet werden. Bei der Herstellung der Mischungen ist daher darauf zu achten, daß noch keine Polymerisation eintritt.

40

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der nematischen oder chiral nematischen (cholesterischen) Mischungen:

Die Mischungskomponenten werden in Methylenchlorid gelöst, sodaß

45 eine isotrope Lösung entsteht. Das Methylenchlorid wird dann im Vakuum bei ungefähr 40 bis 60°C entfernt.

Beispiel 1

Herstellung von 1-[4'-(4"-Acryloxybutyloxy)-benzoyloxy]-4-[4'-(2"-acryloxyethyloxy)-benzoyloxy]-benzol

5

4-(4'-Hydroxybutyloxy)-benzoesäure (1):

Zu einer Lösung von 4-Hydroxybenzoe-säureethylester (249 g; 1,5 mol), Kaliumiodid (3 g) und Kaliumcarbonat (248 g; 1,8 mol) in Dimethylformamid (2 l) wird 4-Chlorbutylacetat (276,6 g; 1,8 mol) gegeben und 11 h bei 90°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 5 l Eiswasser gegeben, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit 4 bis 5 l Eiswasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in 3 l Ethanol gelöst, mit Kaliumhydroxid (400 g) versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf 6 l Eiswasser gegeben, mit konzentrierter Salzsäure sauer gestellt und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 282.1 g (89 %).

20 4-(4'-Acryloxybutyloxy)-benzoesäure (2):

Eine Lösung von (1) (282 g; 1,34 mol), frisch destillierte Acrylsäure (230 ml; 3,35 mol), Hydrochinon (1,9 g) und p-Toluolsulfonsäure (23,7 g) in 1,1,1-Trichlorethan (1,1 l) wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf 60 bis 70°C abgekühlt, in 2,5 l Petrolether eingerührt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Waschen mit Petrolether wird der Niederschlag bei Raumtemperatur im Vakuum 24 h getrocknet. Ausbeute: 299.3 g (84 %).

30 4-[4'-(4-Acryloxybutyloxy)-benzoyloxy]-phenol (3):

Oxalylchlorid (10 ml) wird bei 0°C zu (2) (5 g; 19 mmol) gegeben und solange gerührt, bis die Gasentwicklung abklingt (20 min). Das überschüssige Oxalylchlorid wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, das Säurechlorid in Toluol (10 ml) aufgenommen und bei 0°C zu einer Lösung von Hydrochinon (10,5 g; 95 mmol) in Pyridin (10 ml) und Toluol (5 ml) gegeben und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann auf Wasser (200 ml) gegeben und zweimal mit Dichlormethan (je 50 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte werden mit Calciumchlorid getrocknet, das Filtrat mit Hydrochinon (50 mg) versetzt und im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel (Toluol/Essigester (5 : 1) chromatographiert und ergibt 4,5 g (66 %) (3).

45 1[4'-(4"-Acryloxybutyloxy)-benzoyloxy]-4-[4'-(2"-acryloxyethyloxy)-benzoyloxy]-benzol (4):

Oxalylchlorid (10 ml) wird bei 0°C zu 4-(2'-Acryloxyethyl-

10

oxy)-benzoesäure (4,3 g; 16,3 mmol) gegeben und solange gerührt, bis die Gasentwicklung abklingt (30 min). Das überschüssige Oxalylchlorid wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, das Säurechlorid in Toluol (10 ml) aufgenommen und bei 0°C zu einer Lösung von (3) (5,8 g; 16,3 mmol) in Pyridin (10 ml) und Toluol (5 ml) gegeben und anschließend 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann auf Wasser (200 ml) gegeben und zweimal mit Dichlormethan (je 50 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte werden mit Calciumchlorid getrocknet, das Filtrat mit Hydrochinon (50 mg) versetzt und im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel (Toluol/Essigester 5 : 1) chromatographiert und ergibt 7,8 g (83 %) (4).

15

20

25

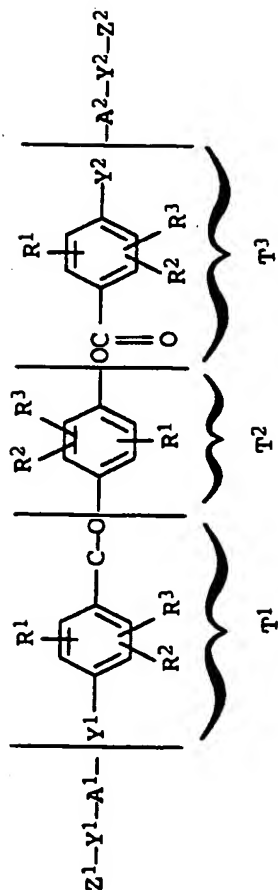
30

35

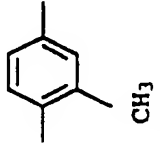
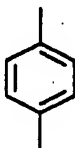
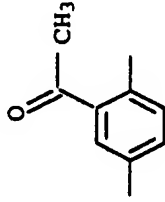
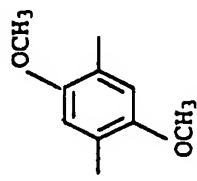
40

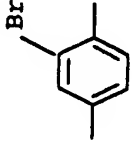
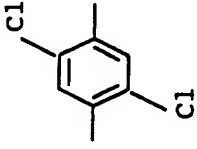
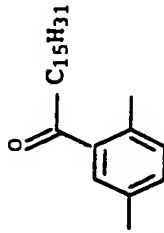
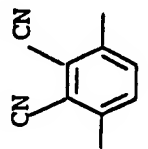
45

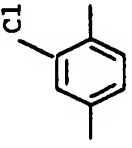
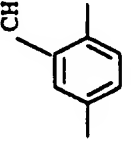
Analog Beispiel 1 wurden folgende Verbindungen hergestellt:

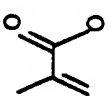
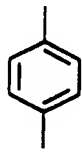
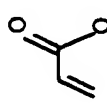
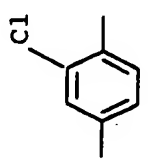



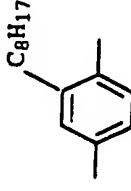
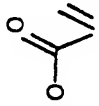
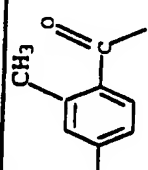
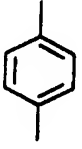
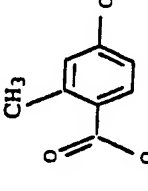
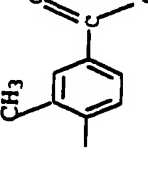
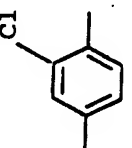
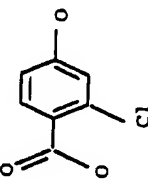
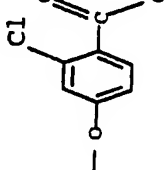
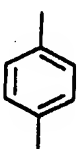
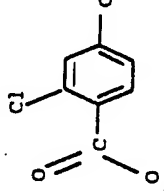
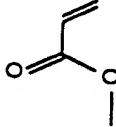
BSP.	Z ¹ -Y ¹ -	A ¹	T ¹	T ²	T ³	A ²	Y ² -Z ²
2		C ₄ H ₈				C ₂ H ₄	
3	"	"	"	"	"	C ₆ H ₁₂	"
4	"	C ₆ H ₁₂	"	"	"	C ₁₁ H ₂₂	"
5	"	C ₂ H ₄	"	"	"	C ₈ H ₁₆	"

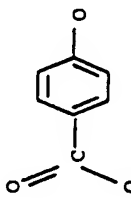
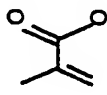
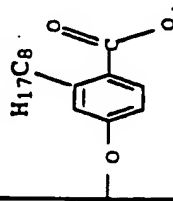
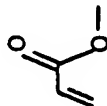
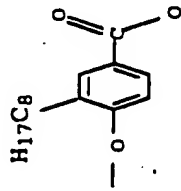
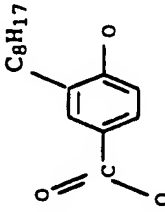
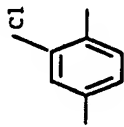
Bsp.	Z1-Y1-	A1	T1	T2	T3	A2	Y2-Z2
6	"	C ₄ H ₈	"		"	C ₂ H ₄	"
7	"	C ₂ H ₁₂	"	"	"	C ₈ H ₁₆	"
8	"	C ₄ H ₈	"		"	C ₆ H ₁₂	"
9	"	C ₂ H ₄	"	"	"	C ₈ H ₁₆	"
10	"	"	"		"	"	"
11	"	C ₄ H ₈	"		"	"	"

Bsp.	Z ¹ -Y ¹ -	A ¹	T ¹	T ²	T ³	A ²	Y ² -Z ²
12	"	"	"		"	"	"
13	"	"	"		"	"	"
14	"	"	"		"	"	"
15	"	"	"		"	"	"

Bsp.	Z1-Y1-	A1	T1	T2	T3	A2	Y2-Z2
16	"	"	"		"	C ₂ H ₄	"
17	"	"	"	"	"	C ₆ H ₁₂	"
18	"	C ₂ H ₄	"	"	"	"	"
19	"	C ₆ H ₁₂	"	"	"	C ₂ H ₄	"
20	"	C ₂ H ₄	"	"	"	C ₆ H ₁₂	"
21	"	"	"	"	"	C ₁₁ H ₂₂	"
22	"	C ₄ H ₈	"	"	"	C ₈ H ₁₆	"
23	"	"	"	"	"	C ₁₁ H ₂₂	"
24	"	"	"		"	C ₂ H ₄	"
25	"	C ₆ H ₁₂	"	"	"	C ₈ H ₁₆	"
26	"	"	"	"	"	C ₂ H ₄	"
27	"	C ₂ H ₄	"	"	"	C ₆ H ₁₂	"
28	"	C ₆ H ₁₂	"	"	"	C ₁₁ H ₂₂	"
29	"	C ₁₁ H ₂₂	"	"	"	C ₆ H ₁₂	"

Bsp.	Z ¹ -Y ¹ -	A ¹	T ¹	T ²	T ³	A ²	Y ² -Z ²
30	"	C ₂ H ₄	"	"	"	"	"
31	"	C ₆ H ₁₂	"	"	"	C ₂ H ₄	"
32	"	C ₂ H ₄	"	"	"	C ₈ H ₁₆	"
33	"	C ₈ H ₁₆	"	"	"	C ₂ H ₄	"
34	"	C ₂ H ₄	"	"	"	C ₁₁ H ₂₂	"
35	"	C ₁₁ H ₂₂	"	"	"	C ₂ H ₄	"
36	"	C ₄ H ₈	"	"	"	C ₆ H ₁₂	"
37	"	C ₆ H ₁₂	"	"	"	C ₄ H ₈	"
38	"	C ₄ H ₈	"	"	"	C ₈ H ₁₆	"
39	"	C ₈ H ₁₆	"	"	"	C ₄ H ₈	"
40	"	C ₄ H ₈	"	"	"	C ₁₁ H ₂₂	"
41	"	C ₁₁ H ₂₂	"	"	"	C ₄ H ₈	"
42		C ₄ H ₈	"		"	"	"
43		C ₆ H ₁₂	"		"	"	

Bsp.	Z1-Y1-	A1	T1	T2	T3	A2	Y2-Z2
44	.	C ₄ H ₈	.		.	C ₆ H ₁₂	
45	.	.				.	.
46	.	.				.	.
47	.	C ₆ H ₁₂				C ₄ H ₈	

Bsp.	Z1-Y1-	A ¹	T ¹	T ²	T ³	A ²	Y2-Z2
48							
49							
50							
51		C ₈ H ₁₆				C ₂ H ₄	

Beispiel 52

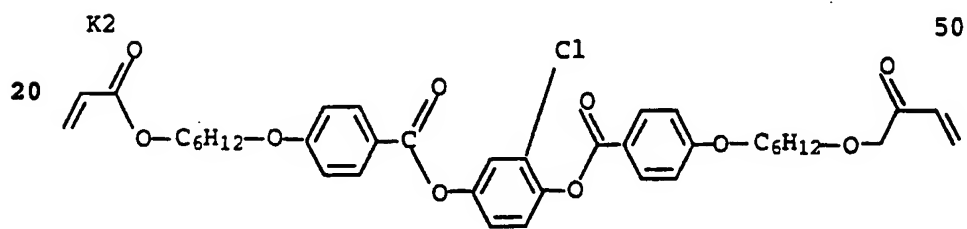
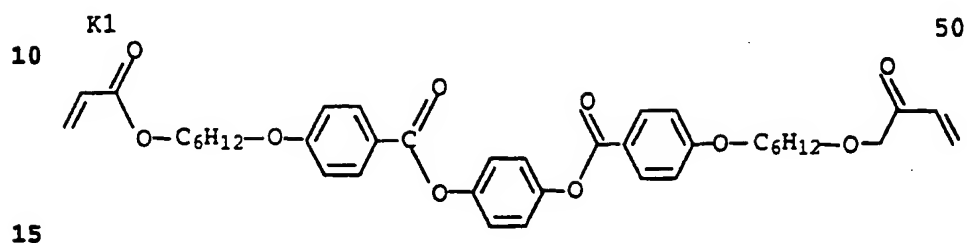
Mischung 1:

5

Komponente

Struktur

Konzentration (mol-%)



Phasenverhalten k 50 n 98 i

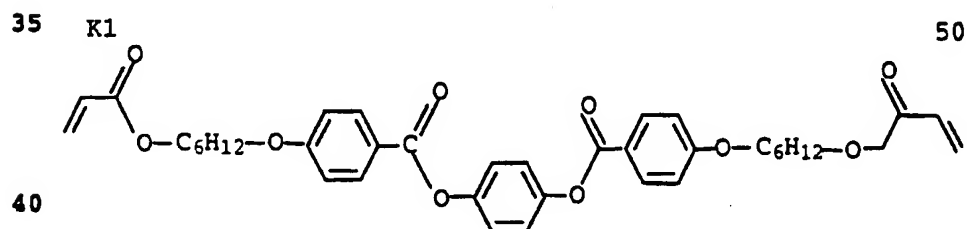
Beispiel 53

30 Mischung 2:

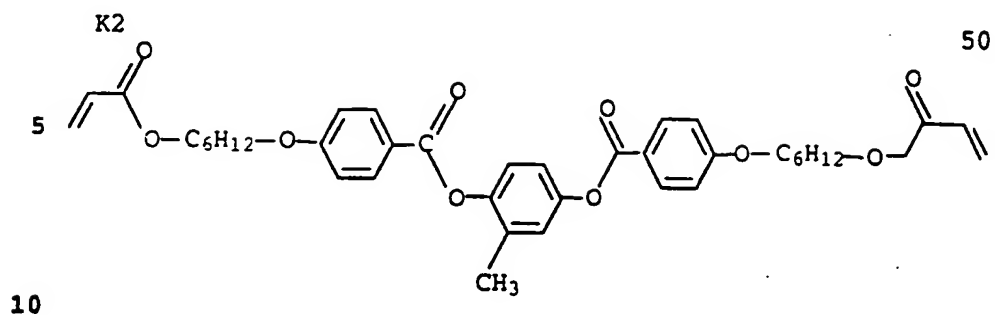
Komponente

Struktur

Konzentration (mol-%)



45



Phasenverhalten k 82 n 104 i

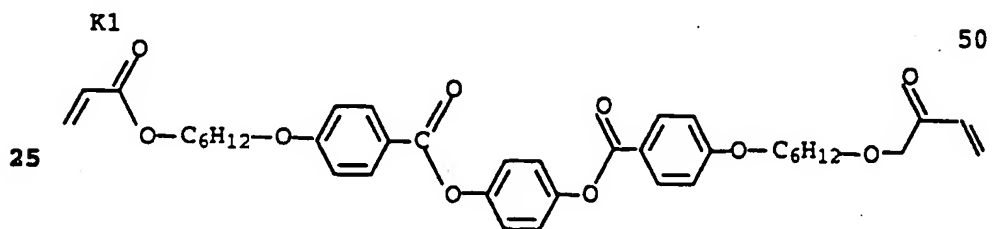
Beispiel 54

15

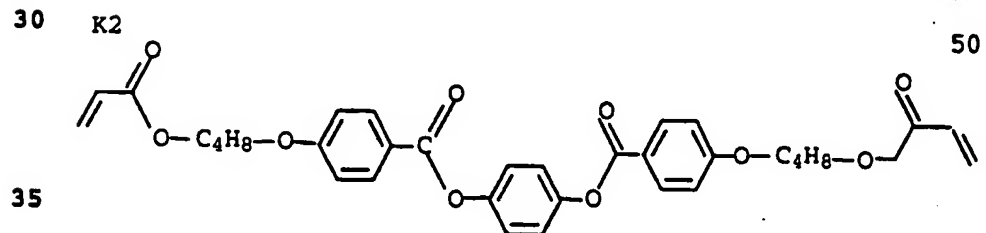
Mischung 3:

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
------------	----------	-----------------------

20



30



Phasenverhalten k 98 n 106 i

40

45

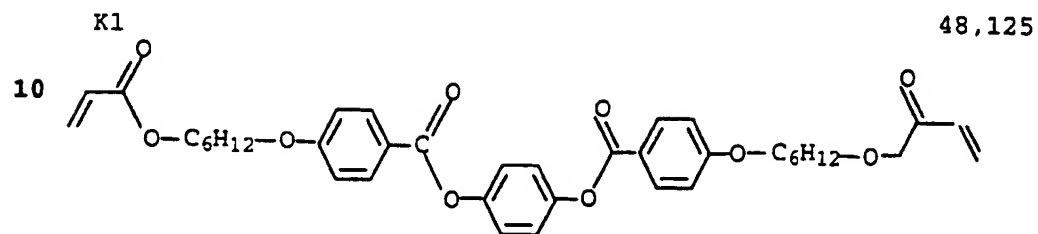
Beispiel 55

Mischung 4:

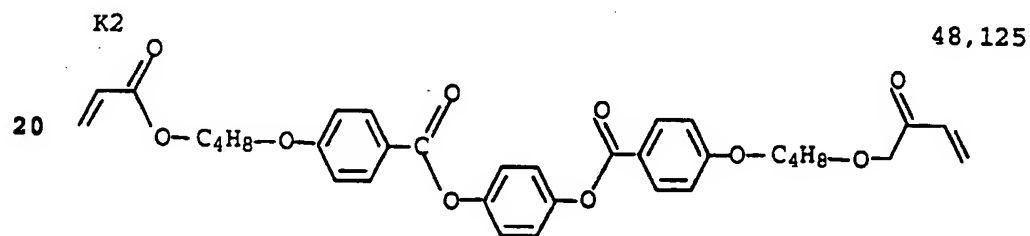
5 Komponente

Struktur

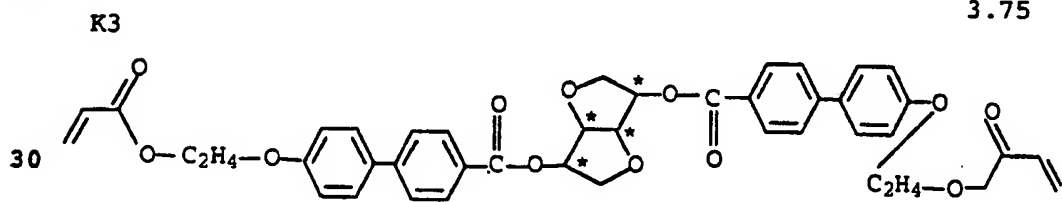
Konzentration (mol-%)



15



25



35

Phasenverhalten: s 96 n 104 i Farbe: rot

40

45

Beispiel 56

Mischung 5:

5 Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
10		24
15		
20		24
25		
30		24
35		
40		24
	K5 wie K3, Mischung 4	4

45 Phasenverhalten: s 57 ch 76 i Farbe: blaugrün

Beispiel 57

Mischung 6:

5 Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
K1	} wie K1 - K4 Mischung 5	25
10 K2		25
K3		25
15 K4		25

Phasenverhalten: s 60 n 97 i

20 Beispiel 58

Mischung 7:

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
25 K1	} wie K1 - K4 Mischung 5	21,71
30 K2		21,71
K3		21,71
K4		21,71
35		

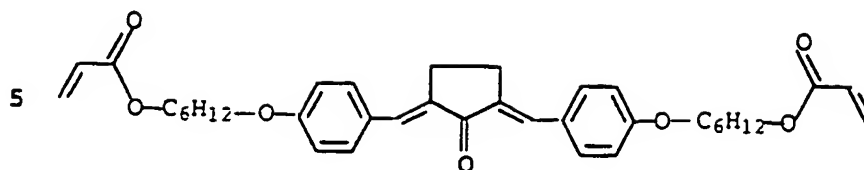
40

45

23

K5

9,65



10 K6 wie K3, Mischung 4

3,5

Phasenverhalten: s 60 ch 97 i Farbe: rotgrün

Beispiel 59

15

Mischung 8:

Komponente

Struktur

Konzentration (mol-%)

20

K1

21,71

K2

21,71

25

K3

21,71

K4

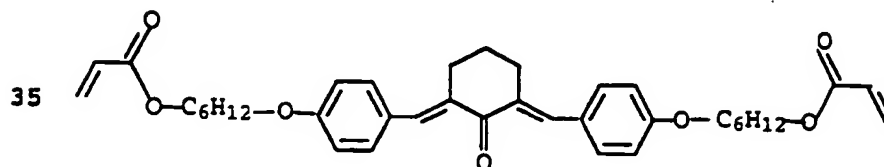
21,71

wie Mischung 7

30

K5

9,65



40 K6 wie Mischung 7

3,5

Phasenverhalten s 55 ch 95 i Farbe: grün

45

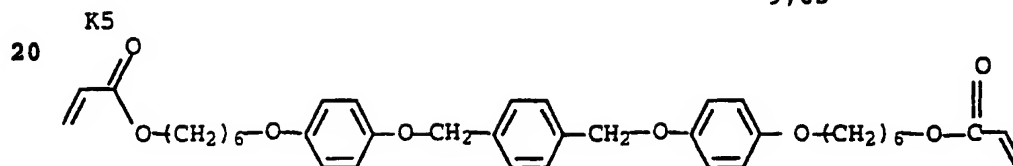
Beispiel 60

Mischung 9:

5	Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
	K1	K ₁ - K ₄ wie Mischung 7	21,71
10	K2		21,71
	K3		21,71
	K4		21,71

15

9,65



K6 wie K6, Mischung 7

3,5

30

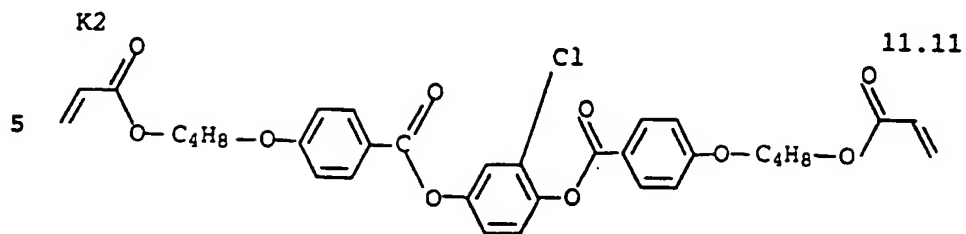
Phasenverhalten: s 55 ch 94 i Farbe: rot/grün

Beispiel 61

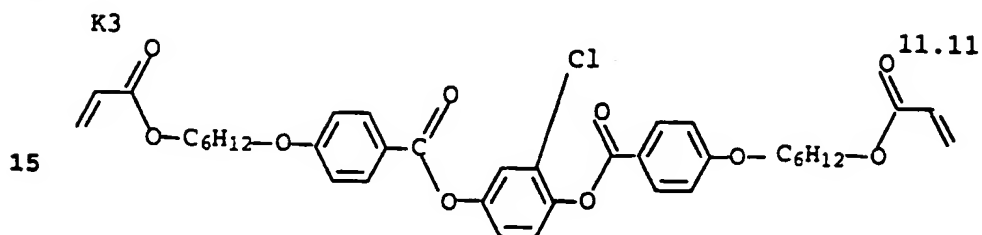
35 Mischung 10:

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
40	K1	11.12
45		

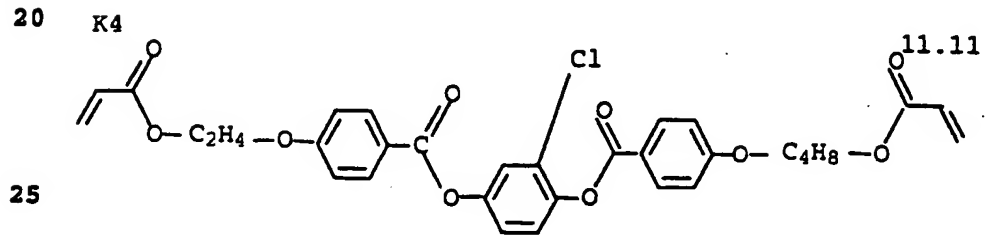
25



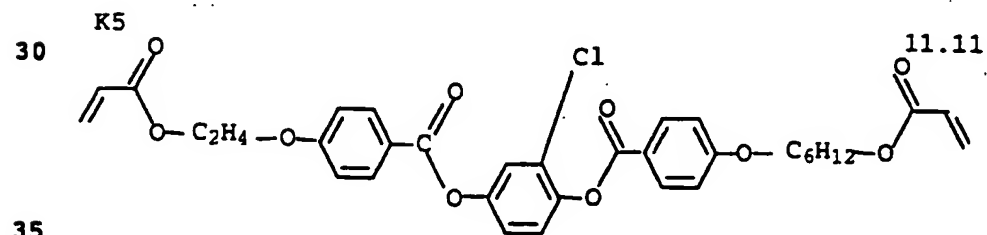
10



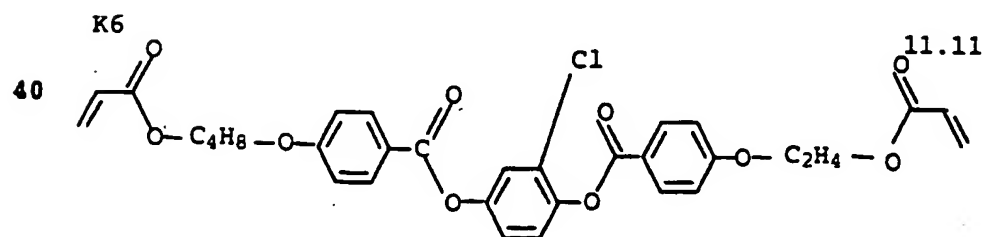
20

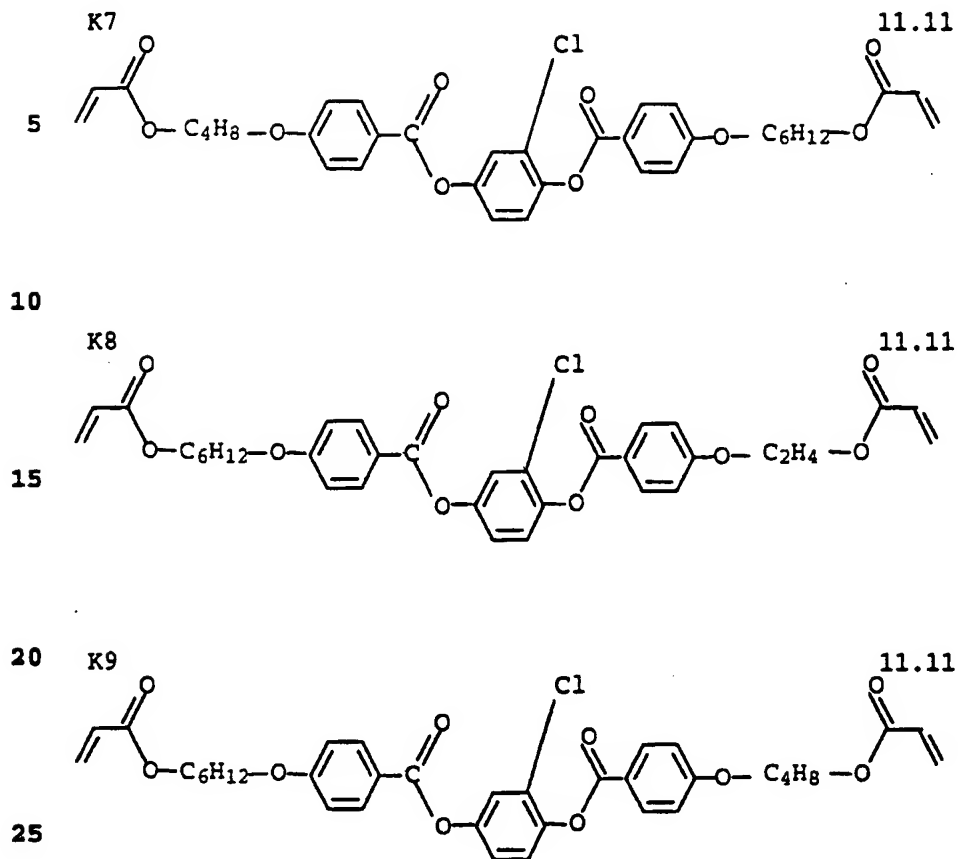


30



40





Phasenverhalten: s 11 n 101 i

30 Beispiel 62

Mischung 11:

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils
35 10.8 %.

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 1,99 %.

Phasenverhalten: s 34 ch 92 i farblos

40

Beispiel 63

Mischung 12:

45 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils
10,78 %

27

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 2,98 %.

Phasenverhalten: s 44 ch 90 i Farbe: rot

5 Beispiel 64

Mischung 13:

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils
10 10,72 mol-%.

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,52 mol-%.

Phasenverhalten: s 51 n 80 i Farbe: grün

15

Beispiel 65

Mischung 14:

20 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils
10,67 mol-%.

K 6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,97 mol-%.

25 Phasenverhalten: s 65 ch 75 i Farbe: blaugrün

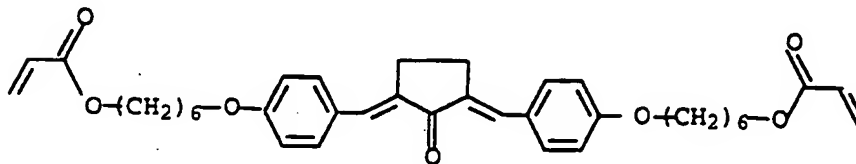
Beispiel 66

Mischung 15:

30

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils
9,61 mol-%.

35



40

in einer Konzentration von 10 mol-%

45 K 6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,51 mol-%.

28

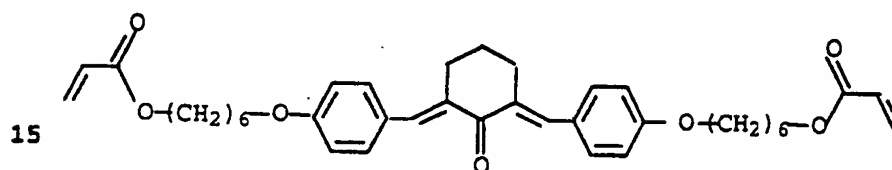
Phasenverhalten: s 63 ch 96 i Farbe: grün

Beispiel 67

5 Mischung 16:

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%.

10



15

in einer Konzentration von 10 mol-%.

20

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%

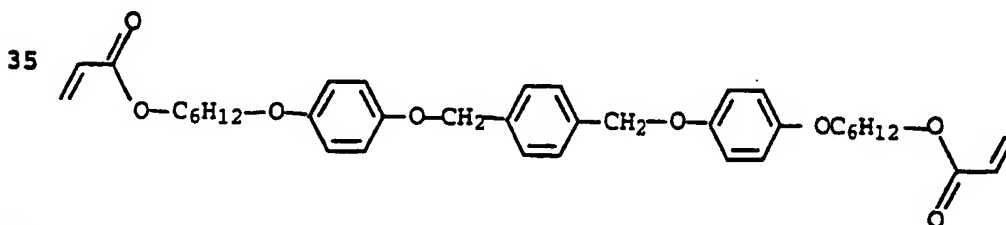
Phasenverhalten: s 51 n 87 i Farbe: grün

25 Beispiel 68

Mischung 17

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 9,61 mol-%.

30



35

40

in einer Konzentration von 10 mol-%

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,51 mol-%.

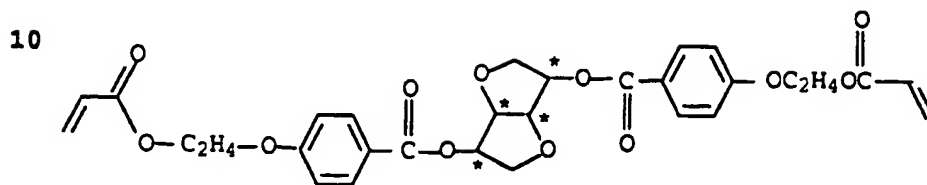
45

Phasenverhalten: s 63 ch 78 i Farbe: grün

Beispiel 69

Mischung 18

5 Komponenten K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,67 mol-%.



15

in einer Konzentration von 3,97 mol-%.

20 Phasenverhalten: ch 91 i farblos

Beispiel 70

Mischung 19:

25

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 9,61 mol-%.

Hexandioldiacrylat in einer Konzentration von 10 mol-%.

30

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,51 mol-%

Phasenverhalten: s 50 ch 70 i Farbe: grün

35 Beispiel 72

Mischung 20:

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils
40 8,5 mol-%.

Hexandioldiacrylat in einer Konzentration von 20 mol-%.

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%.

45

Phasenverhalten: s 46 ch 61 i Farbe: grün

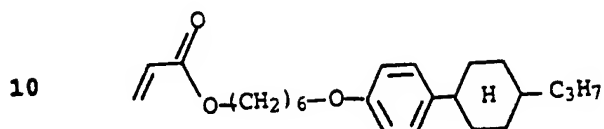
WO 95/24454

30

Beispiel 73

Mischung 21

5 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%



15 in einer Konzentration von 20 mol-%.

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%

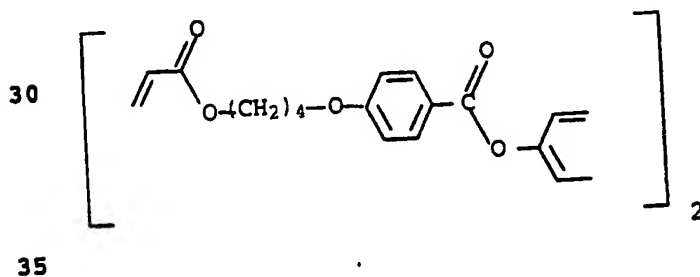
Phasenverhalten s 56 ch 80 i Farbe: grün bis rot

20

Beispiel 74

Mischung 22

25 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%.



in einer Konzentration von 20 mol-%.

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%.

40

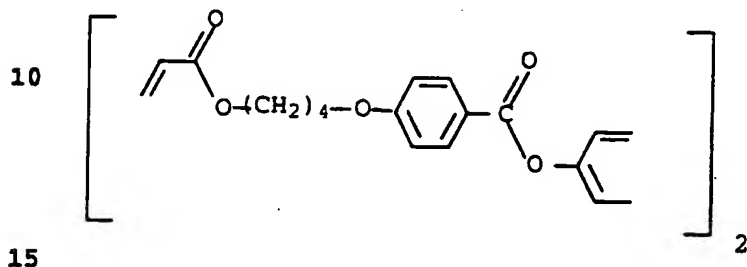
Phasenverhalten: s 50 ch 82 i Farbe: grün

45

Beispiel 75

Mischung 23

5 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%.



in einer Konzentration von 20 mol-%.

K 6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%.

20

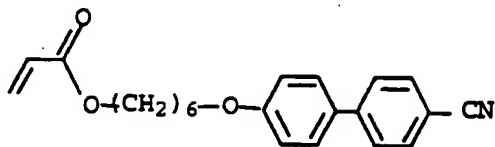
Phasenverhalten s 49 ch 80,5 i

Beispiel 76

25 Mischung 24

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%

30



35

in einer Konzentration von 20 mol-%.

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%.

40

Phasenverhalten: s 53 ch 84 i Farbe: grün

45

Beispiel 77

Mischung 25

5 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,1 mol-%

K10 aus Mischung 18 in einer Konzentration von 9,1 mol-%.

10 Phasenverhalten: ch 89 i Farbe: blau

Beispiel 78

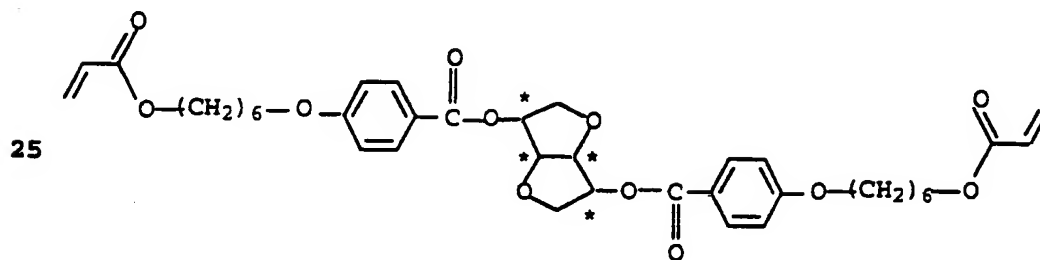
Mischung 26

15

Komponenten K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,55 %

20 K10

5,05



30

Phasenverhalten: ch 91 i Farbe: rot

Beispiel 79

35 Mischung 27

Komponente K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von 10,33 %

40 Komponente K10 aus Mischung 26 in einer Konzentration von 7,03 %

Phasenverhalten: ch 90 i Farbe: blau

45

Beispiel 80

Mischung 28

5 Komponenten K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von 6,51 mol-%

Styrol in einer Konzentration von 41,41 mol-%

10 Phasenverhalten: ch 61-74 i

Beispiel 81

Mischung 29

15

Komponenten K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von 5,22 mol-%

Styrol in einer Konzentration von 53,02 mol-%

20

Phasenverhalten: ch 50-69 i

25

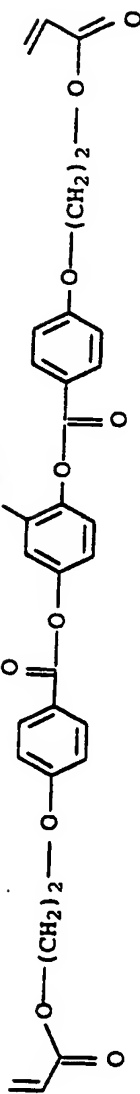
30

35

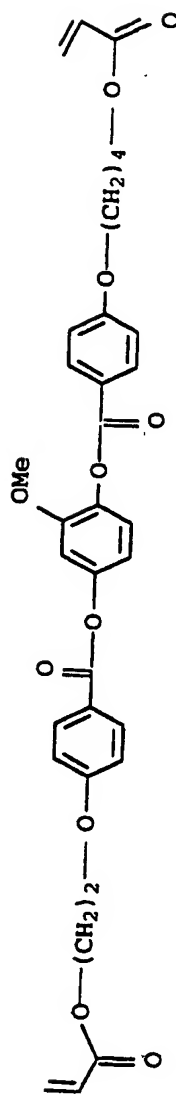
40

45

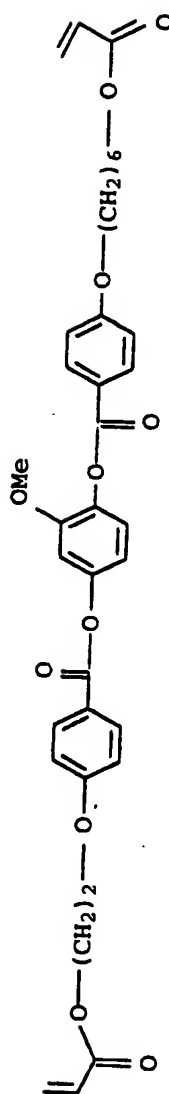
Beispiel 82
Mischung 30



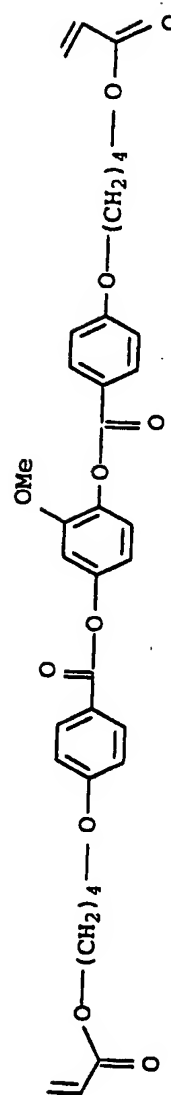
11.1 mol-%



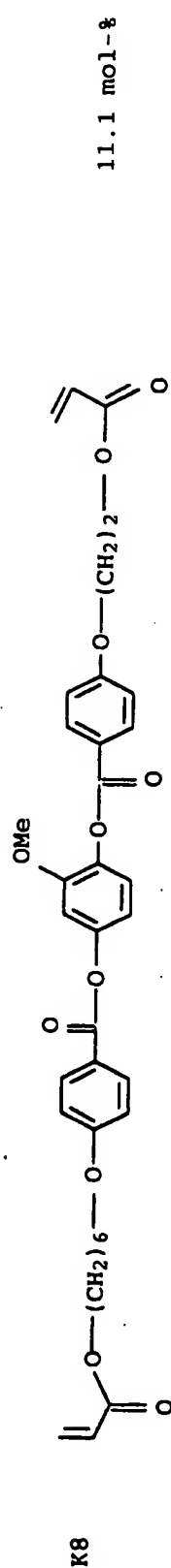
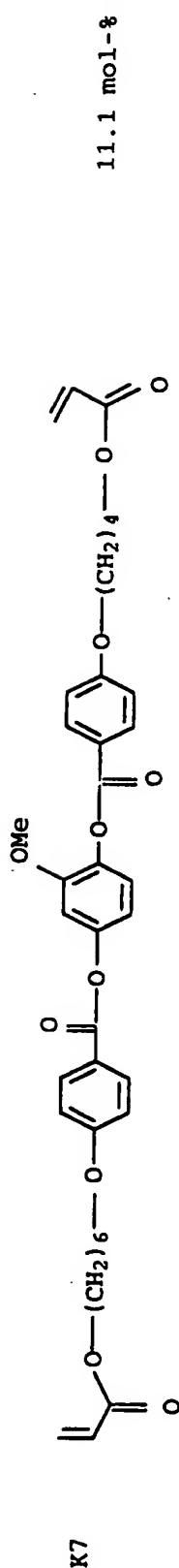
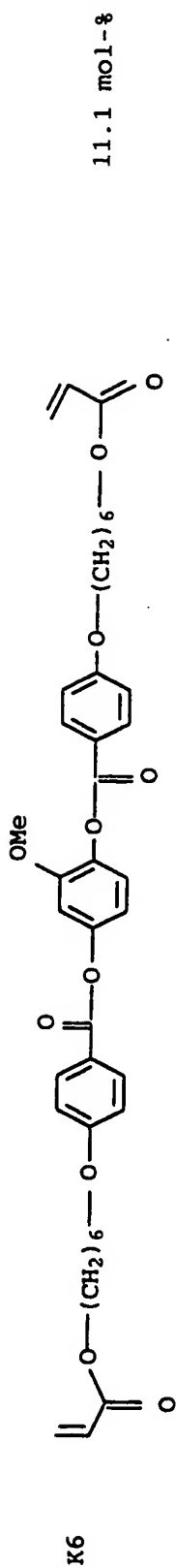
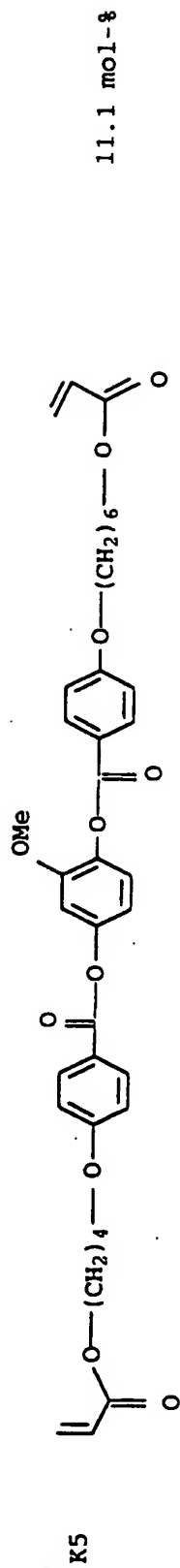
11.1 mol-%

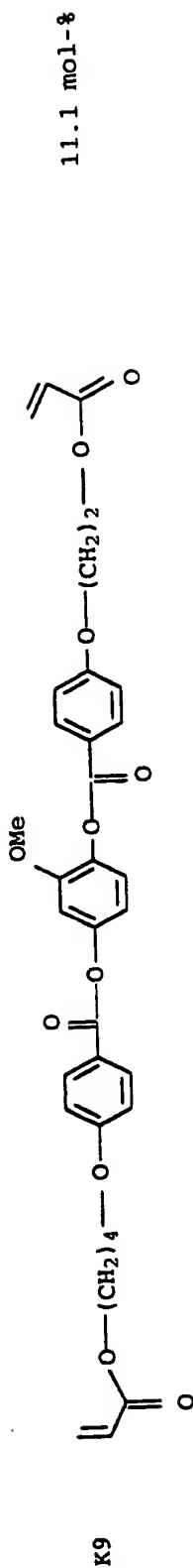


11.1 mol-%



11.1 mol-%



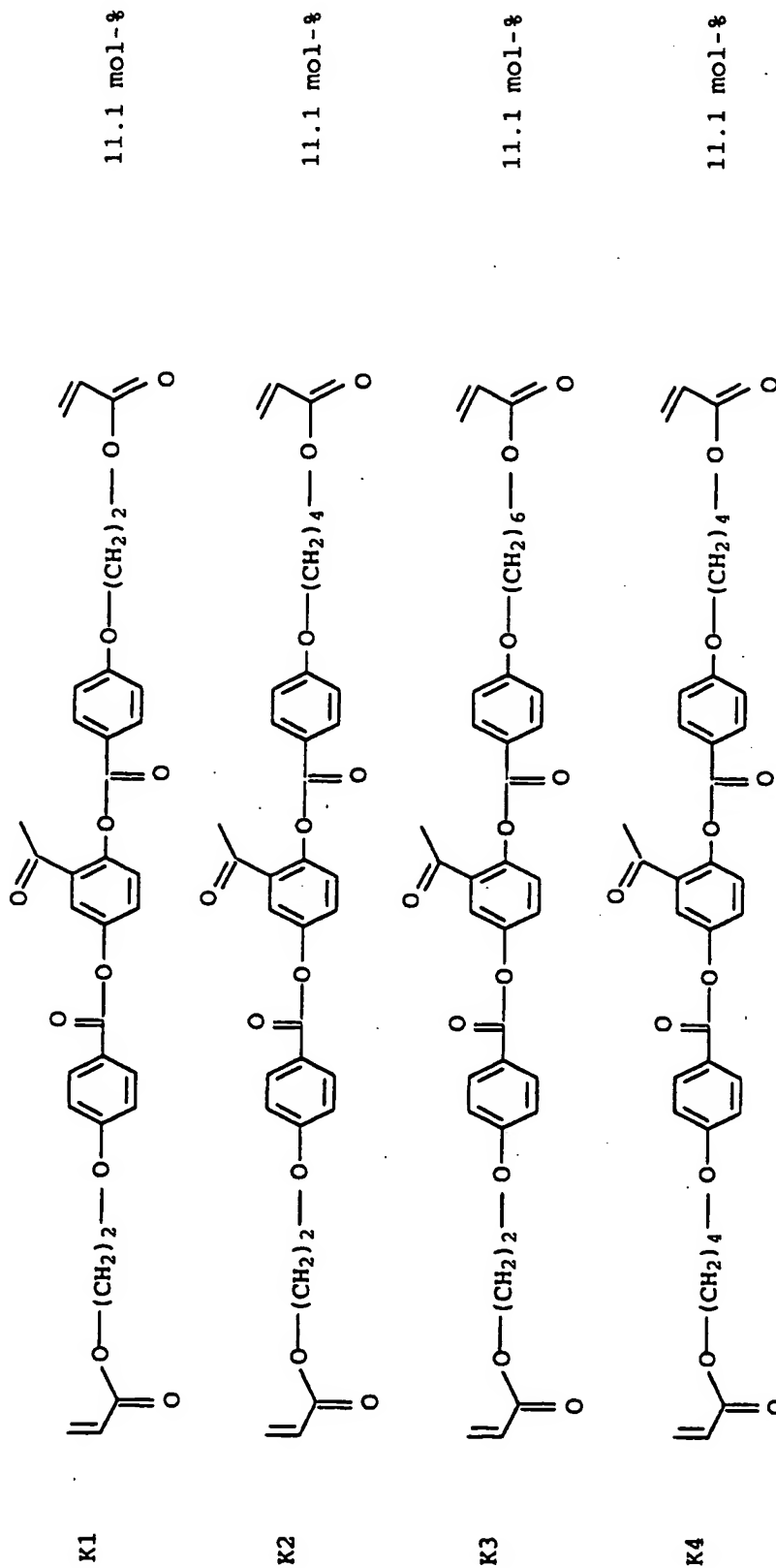


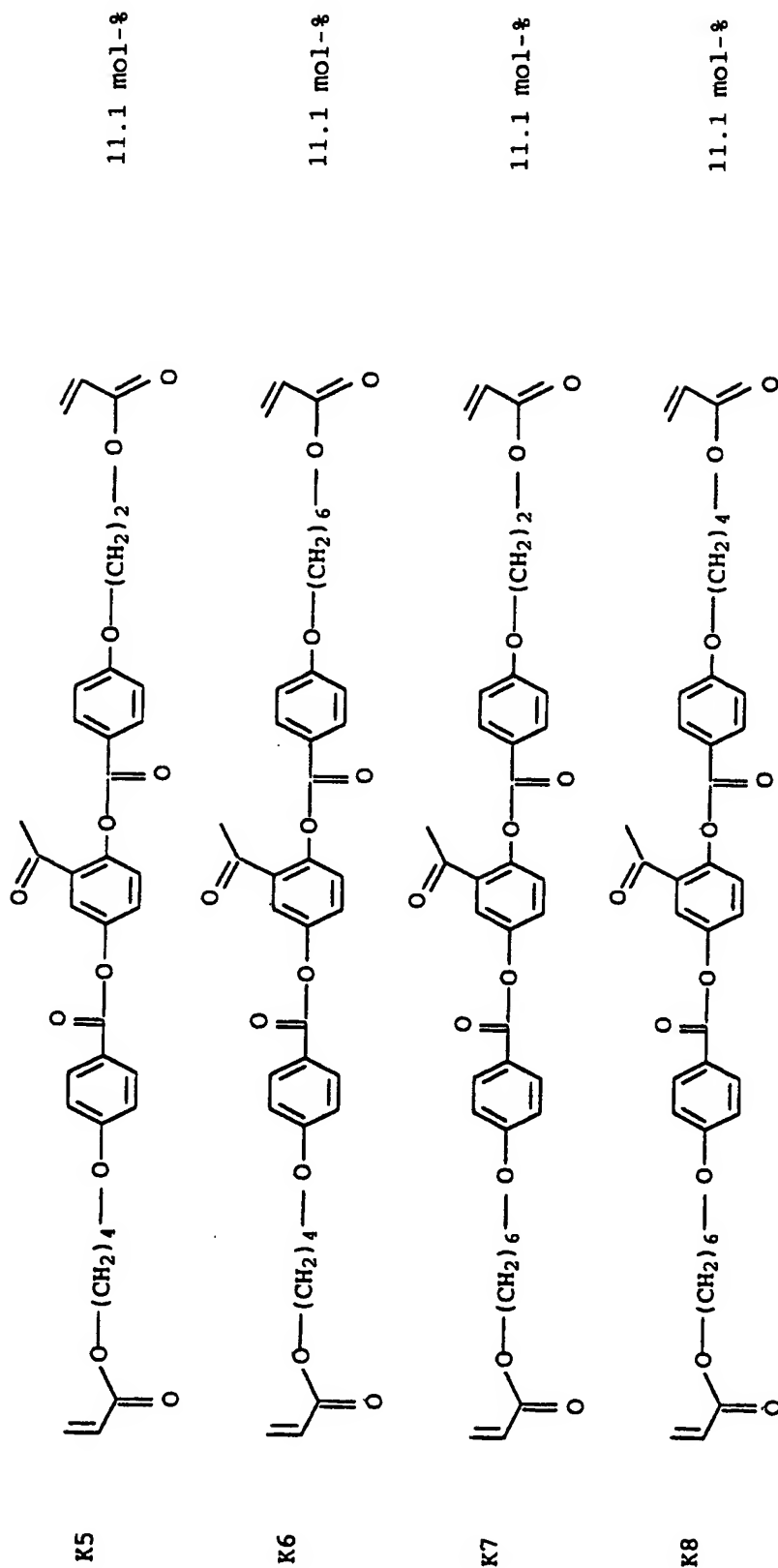
Phasenverhalten: C < 25 N 43-48 I

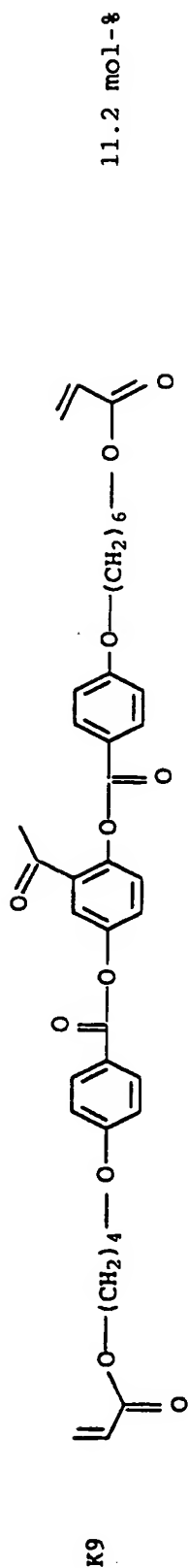
Beispiel 83
Mischung 31

K1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 30 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%
K 10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N* 45-49 I

Beispiel 84
Mischung 32





Phasenverhalten: C < 25 N 36-39 I

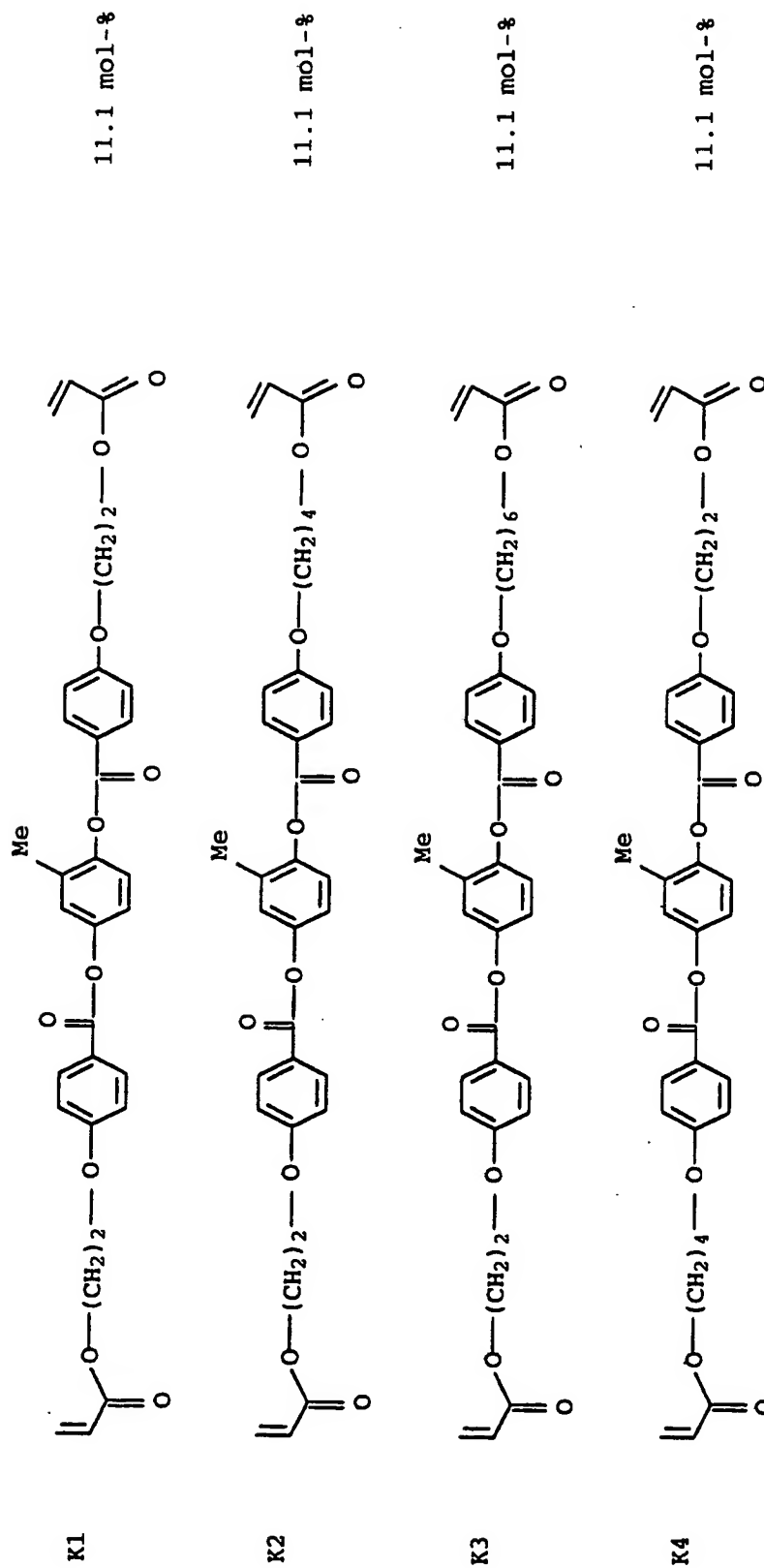
Beispiel 85

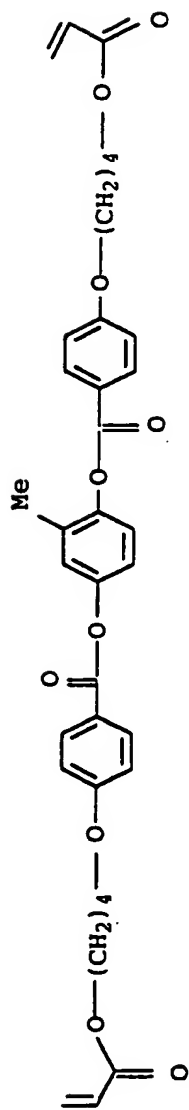
Mischung 33

K 1 bis K9 wie K1 in Mischung 32 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%

K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

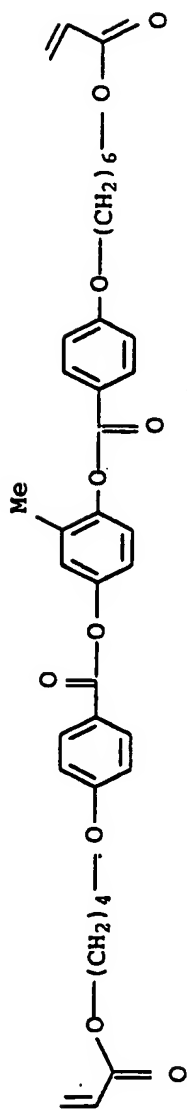
Phasenverhalten: C < 25 N* 46-47 I





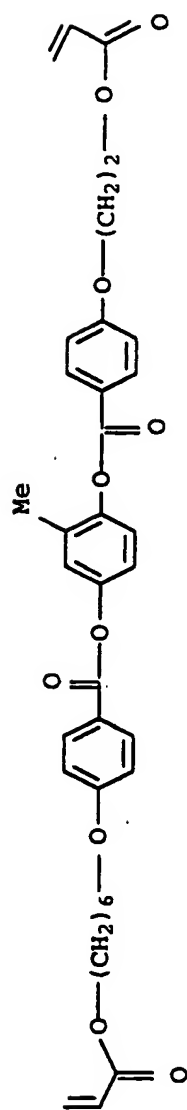
11.1 mol-%

K5



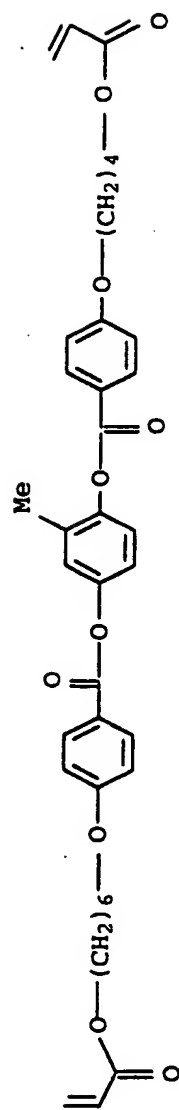
11.1 mol-%

K6



11.1 mol-%

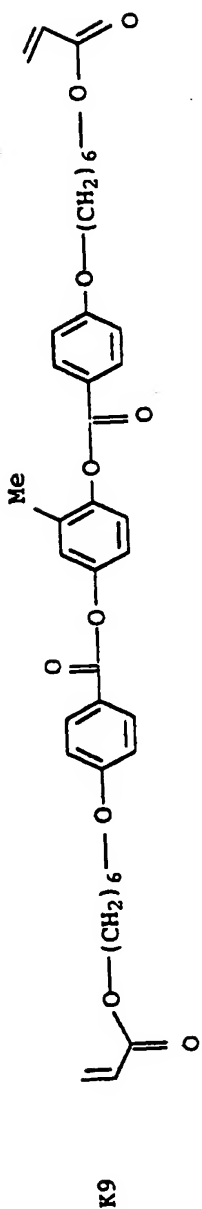
K7



11.1 mol-%

K8

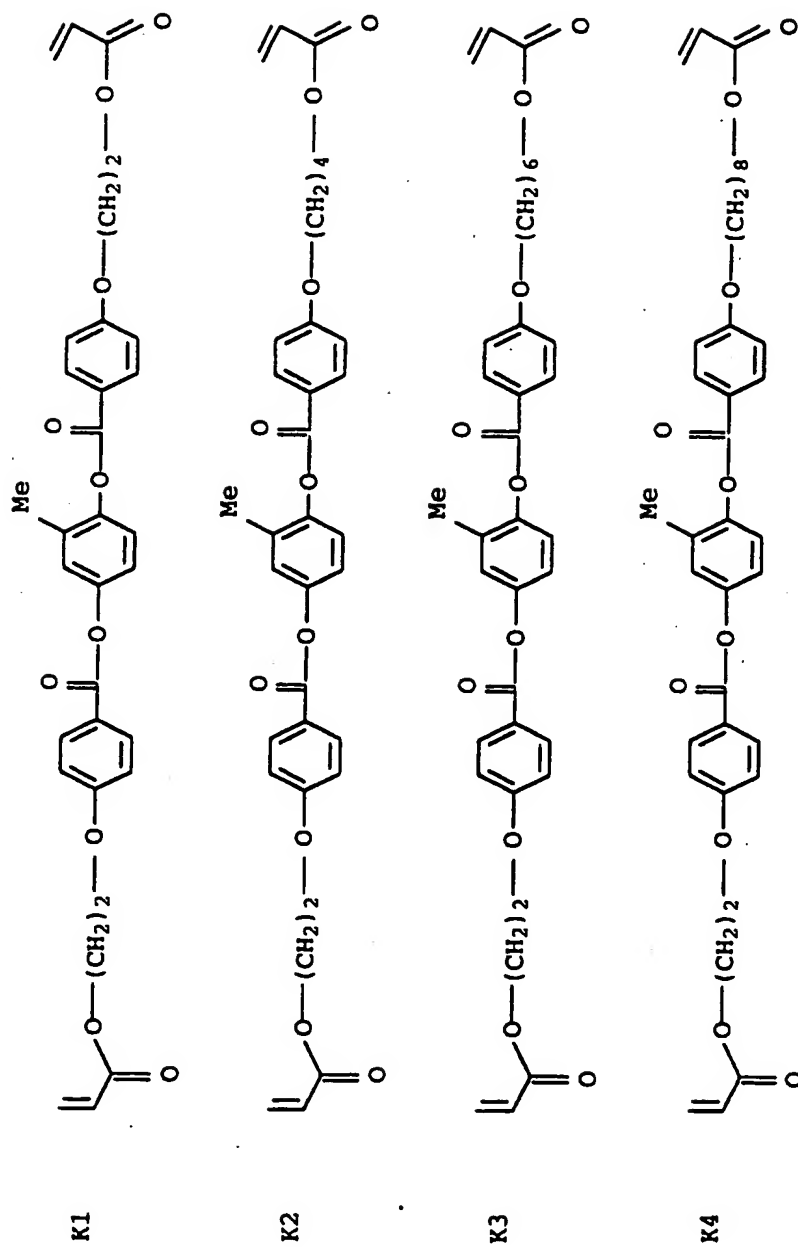
11.2 mol-%

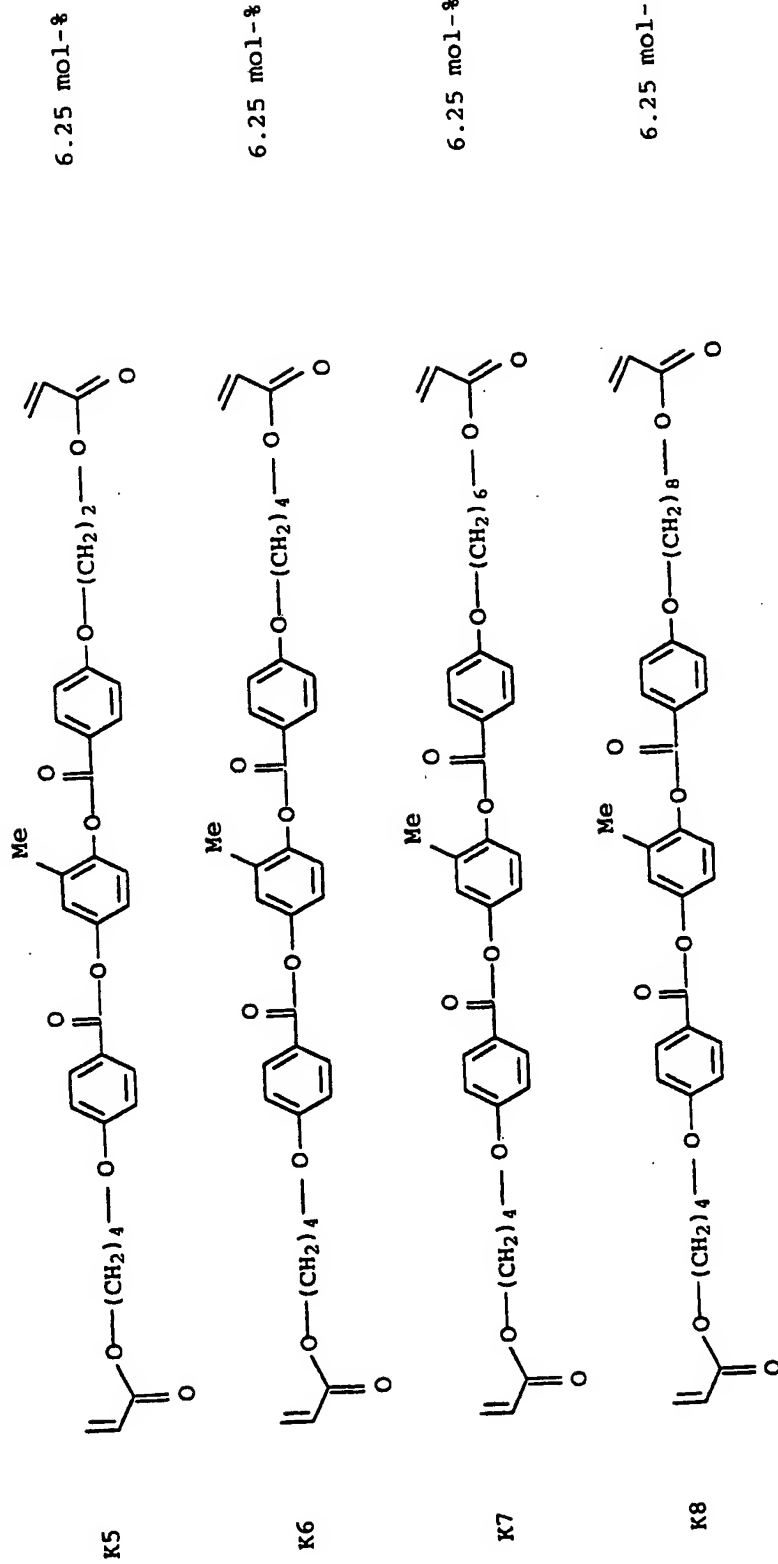


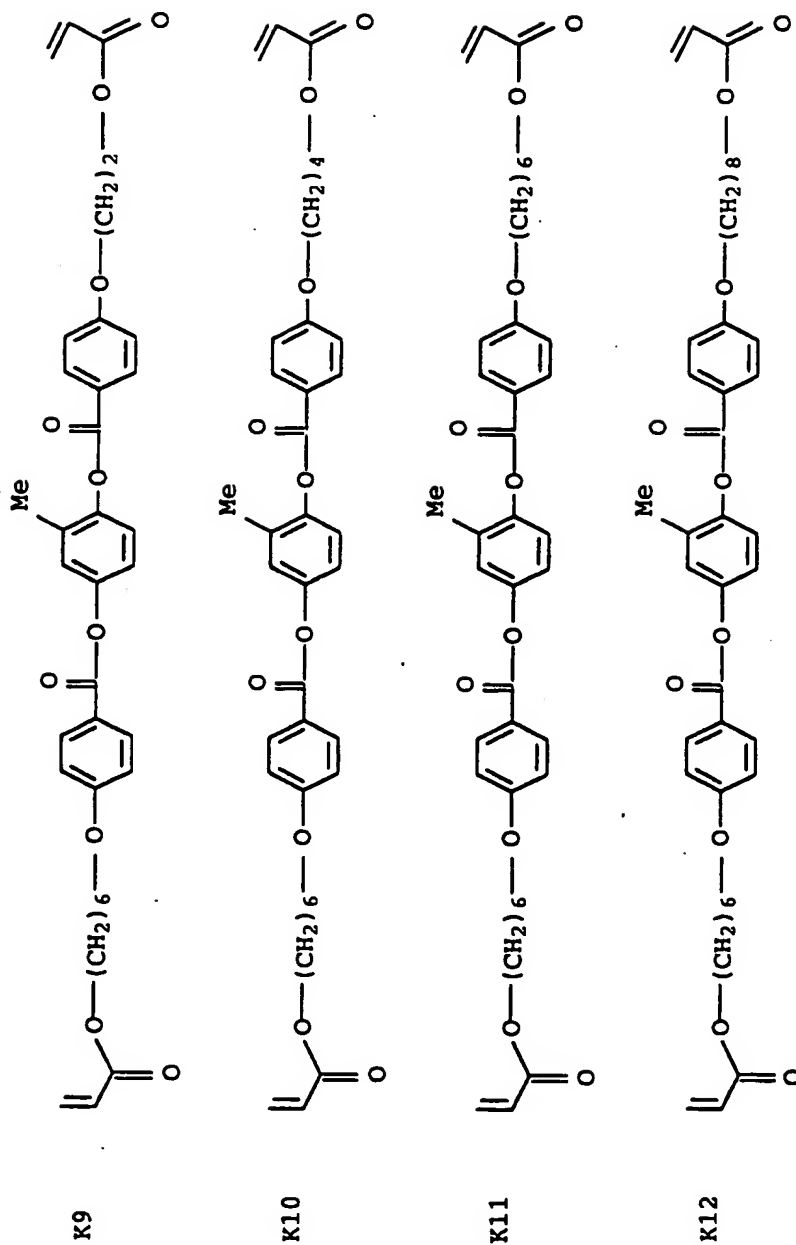
Phasenverhalten: C < 25 N 78-81 I

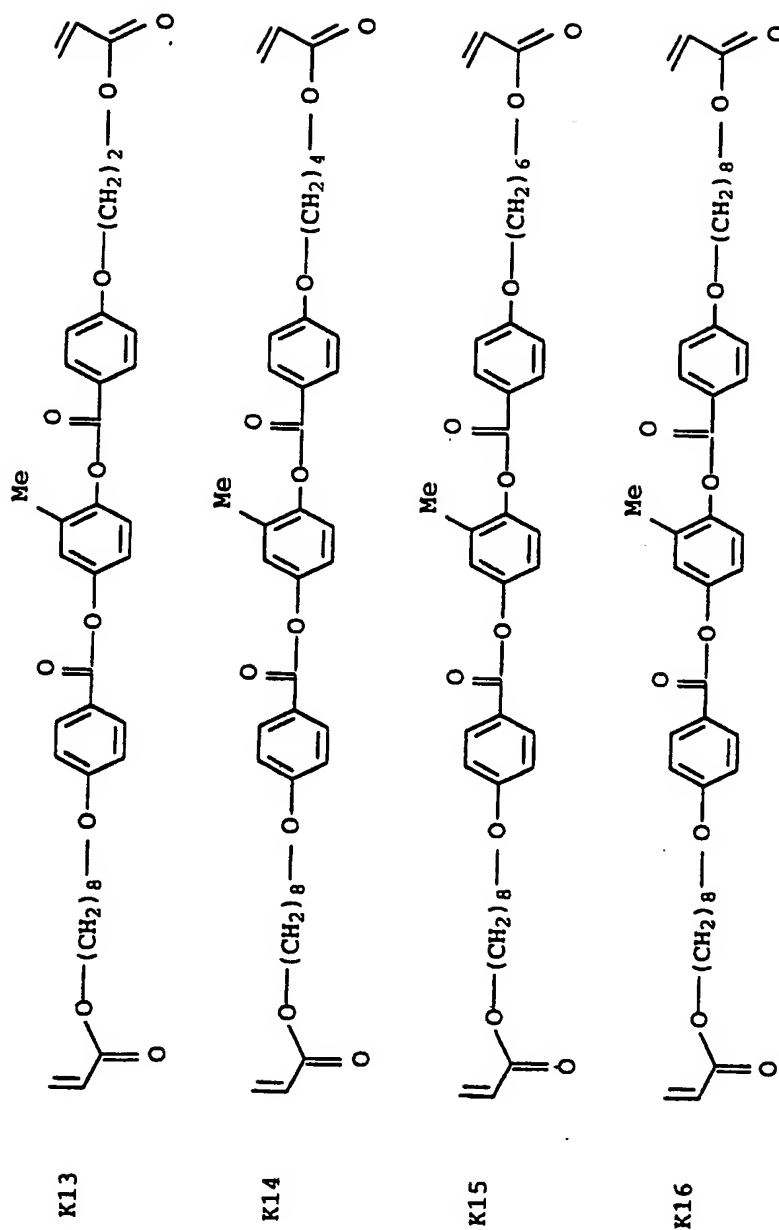
Beispiel 87
Mischung 35

K 1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 34 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%
K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%
Phasenverhalten: C < 25 N* 78-81 I

Beispiel 88
Mischung 36







6.25 mol-%

6.25 mol-%

6.25 mol-%

6.25 mol-%

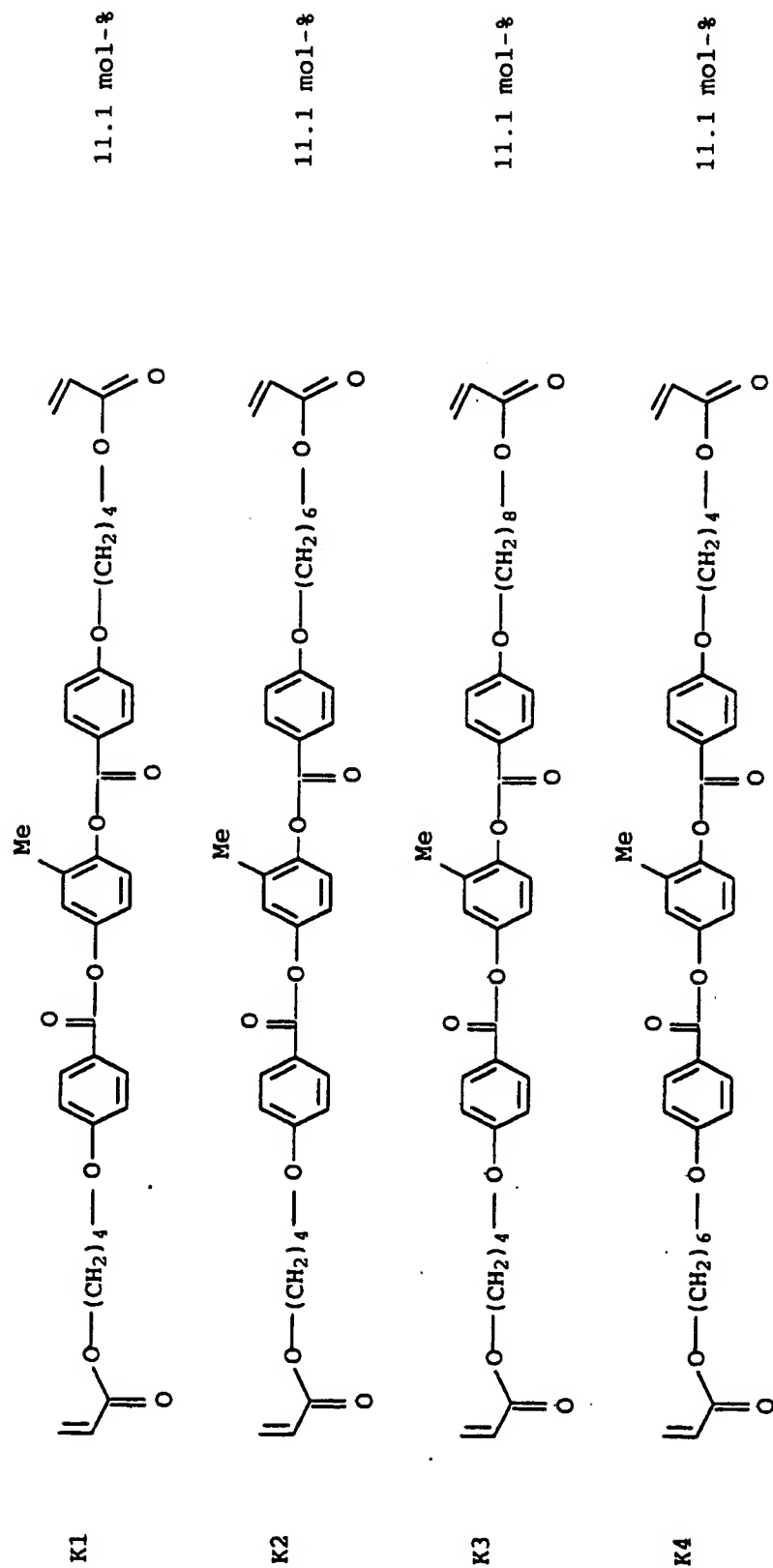
Phasenverhalten: C < 25 N 66-67 I

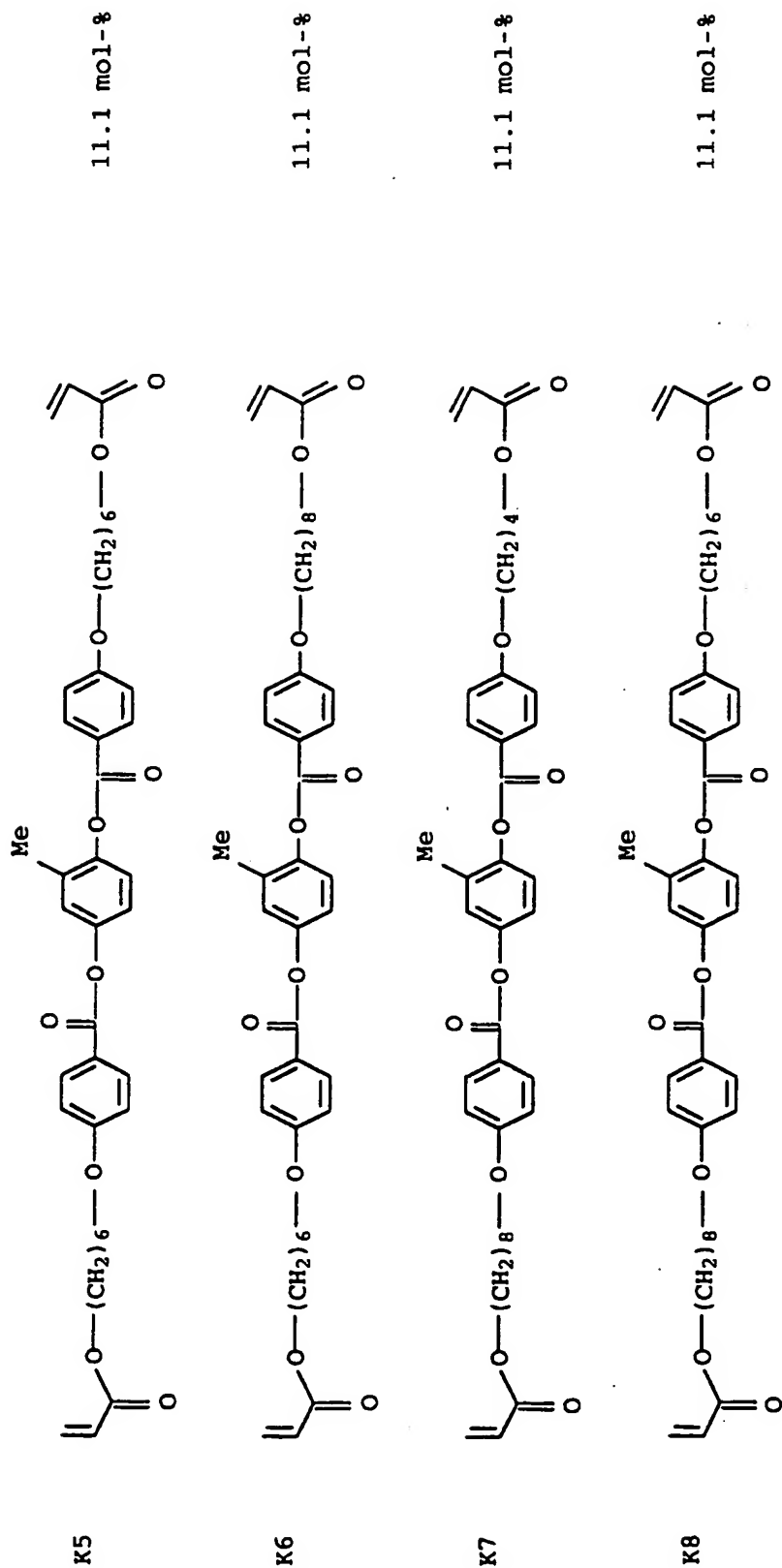
Beispiel 89
Mischung 37

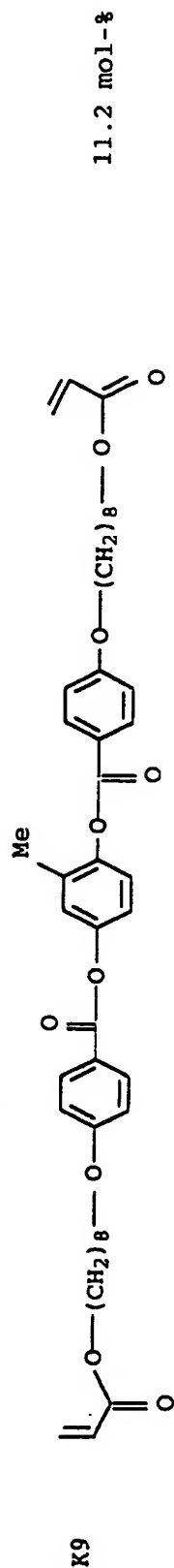
K 1 bis K16 wie K1 bis K16 in Mischung 36 in einer Konzentration von jeweils 5.9 mol-%
K17 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5.6 mol-%

Phasenverhalten: $C < 25 \text{ N}^{\circ} 63-66 \text{ I}$

Beispiel 90
Mischung 38





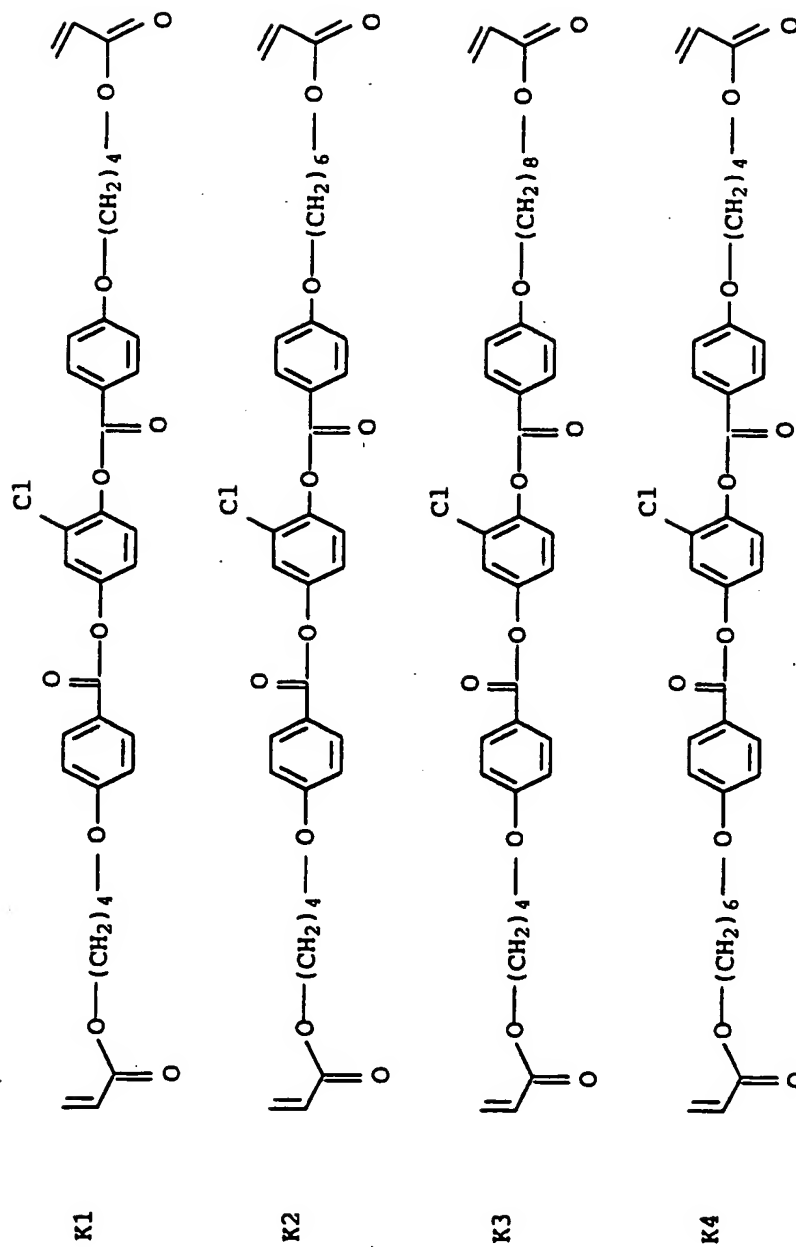


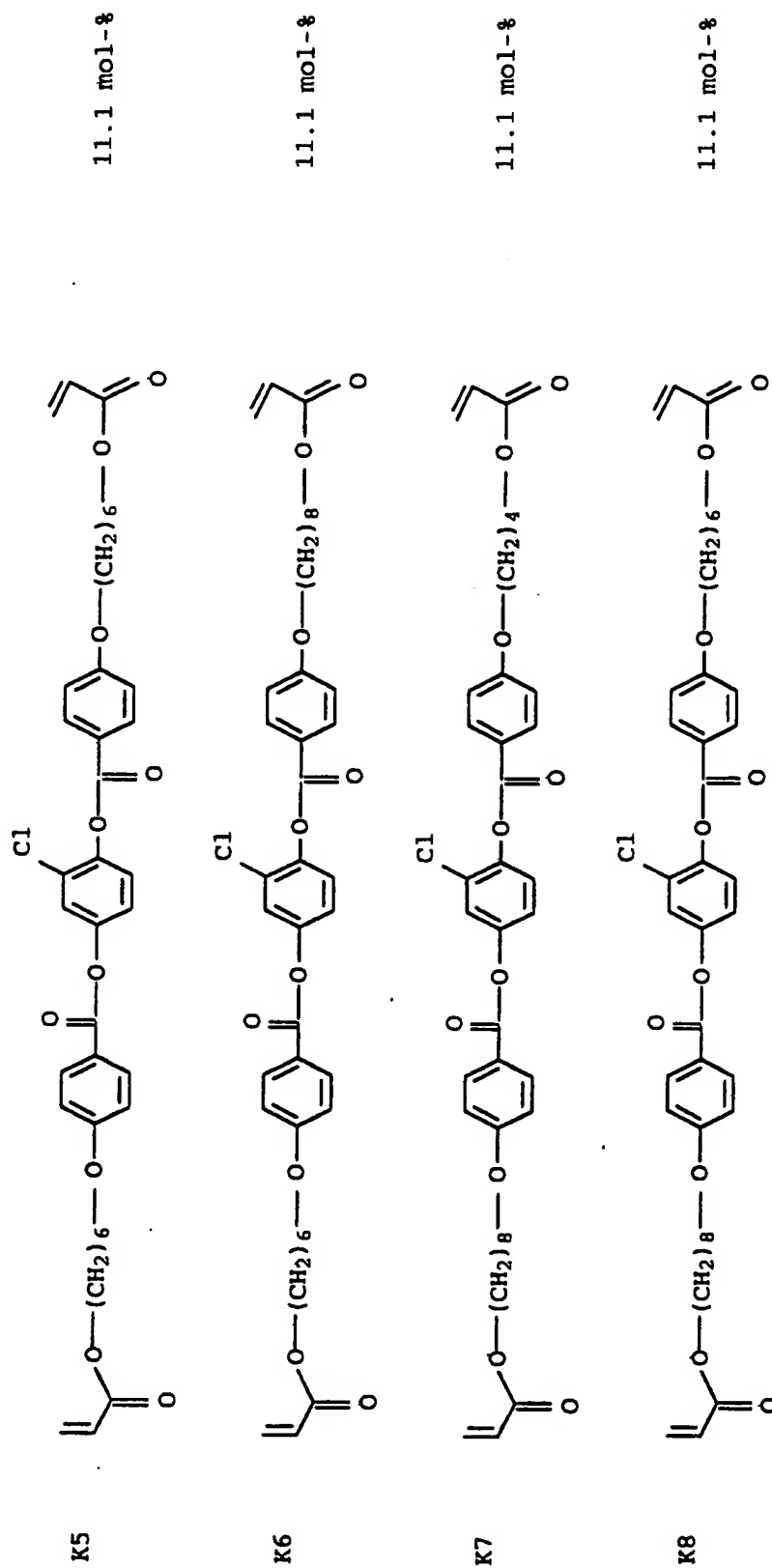
Phasenverhalten: C < 25 N 81-83 I

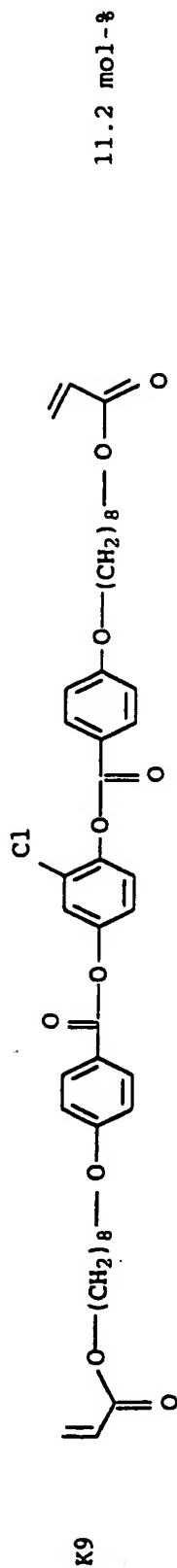
Beispiel 91
Mischung 39

K 1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 38 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%
K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N* 80-82 I

Beispiel 92
Mischung 40



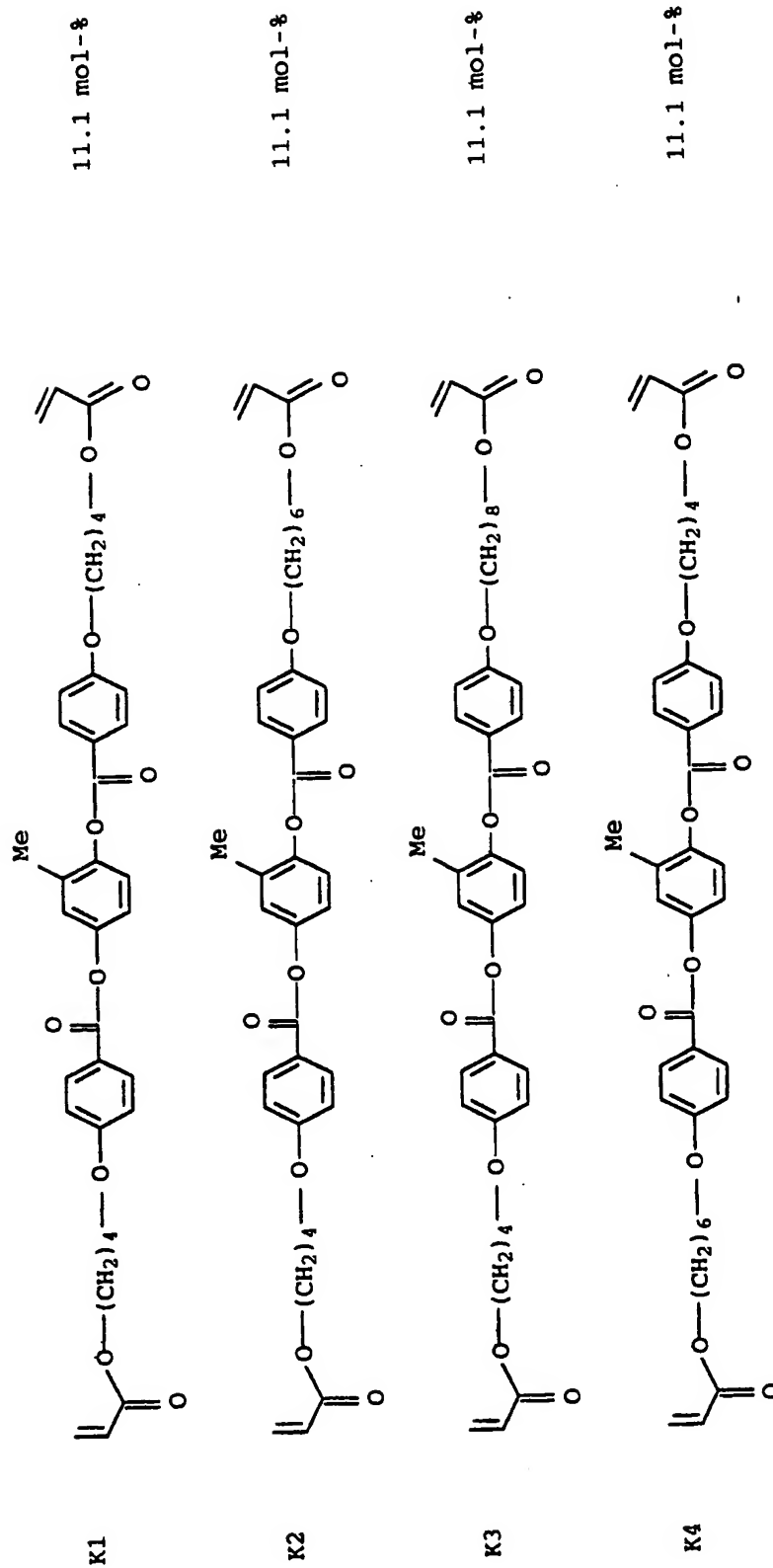


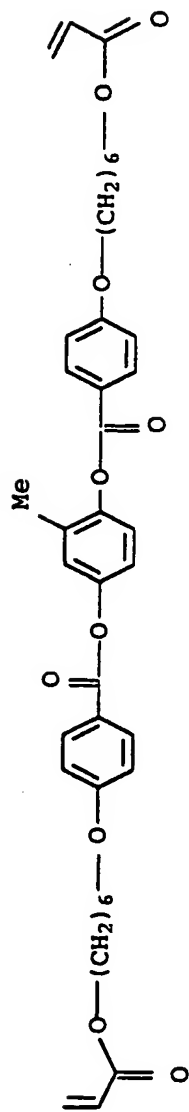
Phasenverhalten: C 32 N 93-95 I

Beispiel 93
Mischung 41

K 1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 40 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%
K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

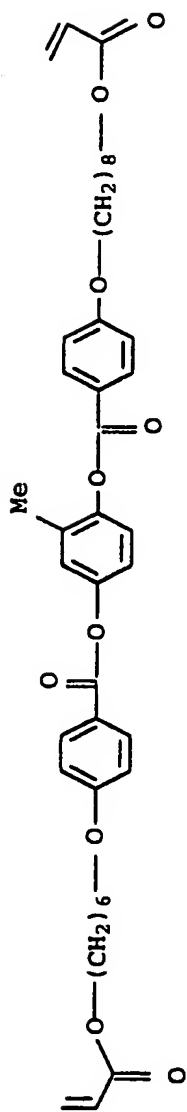
Phasenverhalten: C 25 N* 87-90 I

Beispiel 94
Mischung 42



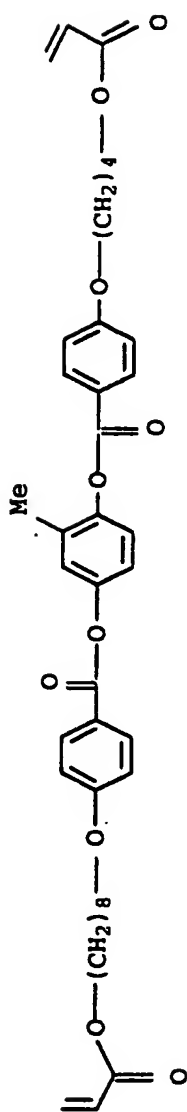
11.1 mol-%

K5



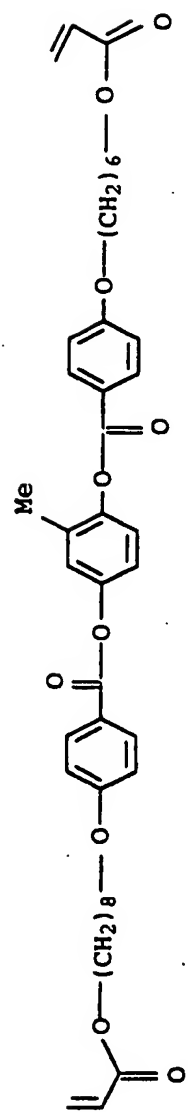
11.1 mol-%

K6



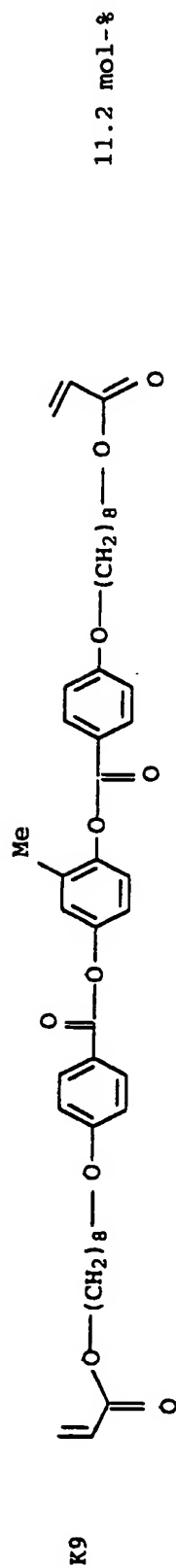
11.1 mol-%

K7



11.1 mol-%

K8



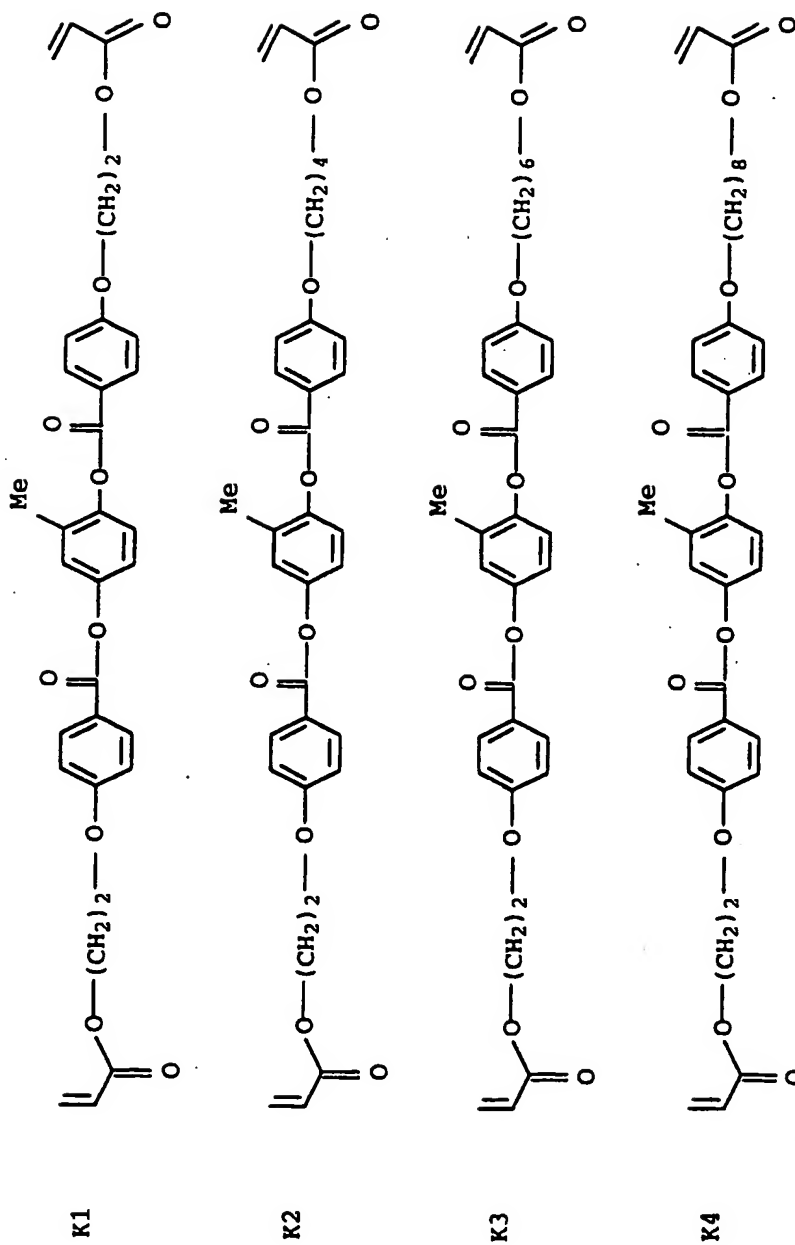
Phasenverhalten: C < 25 N 81-83 I

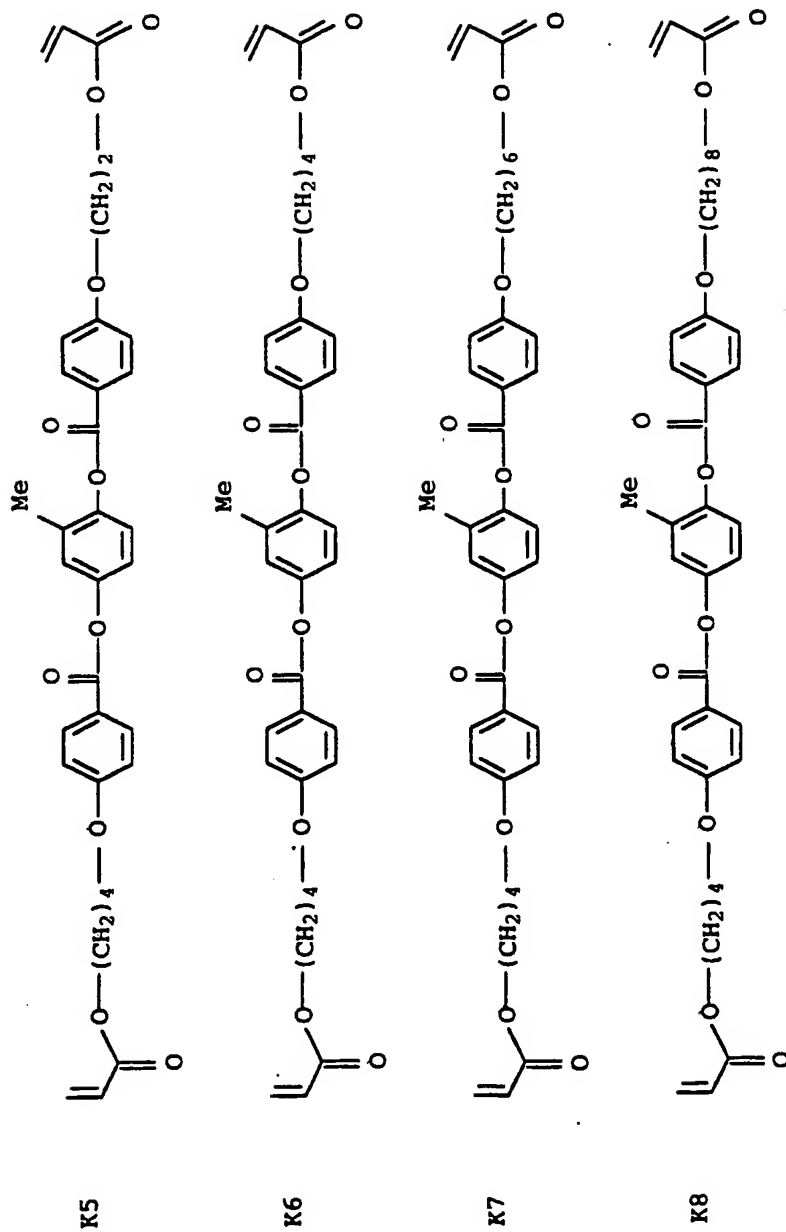
Beispiel 95
Mischung 43

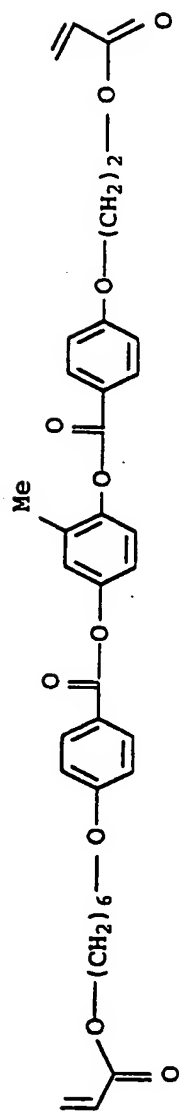
K 1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 42 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%
K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N* 81-82 I

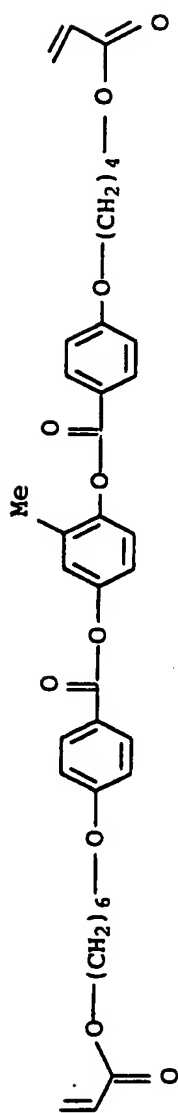
Beispiel 96
Mischung 44



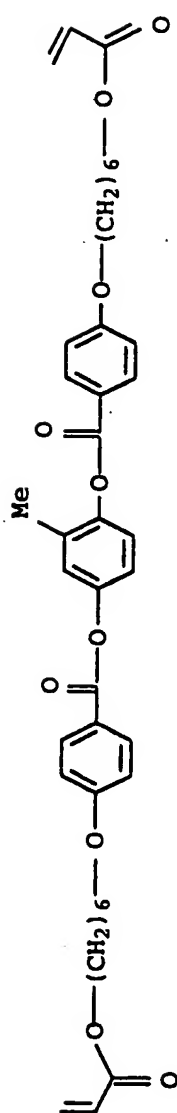




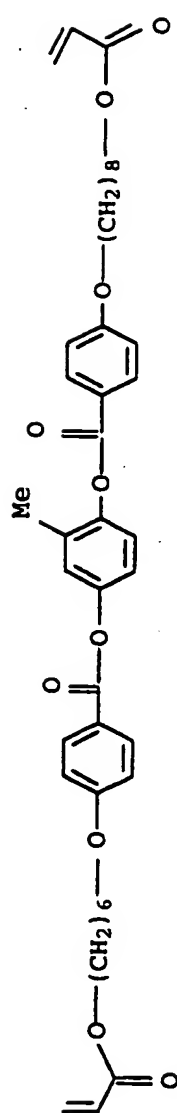
5.62 mol-%



5.62 mol-%



5.62 mol-%



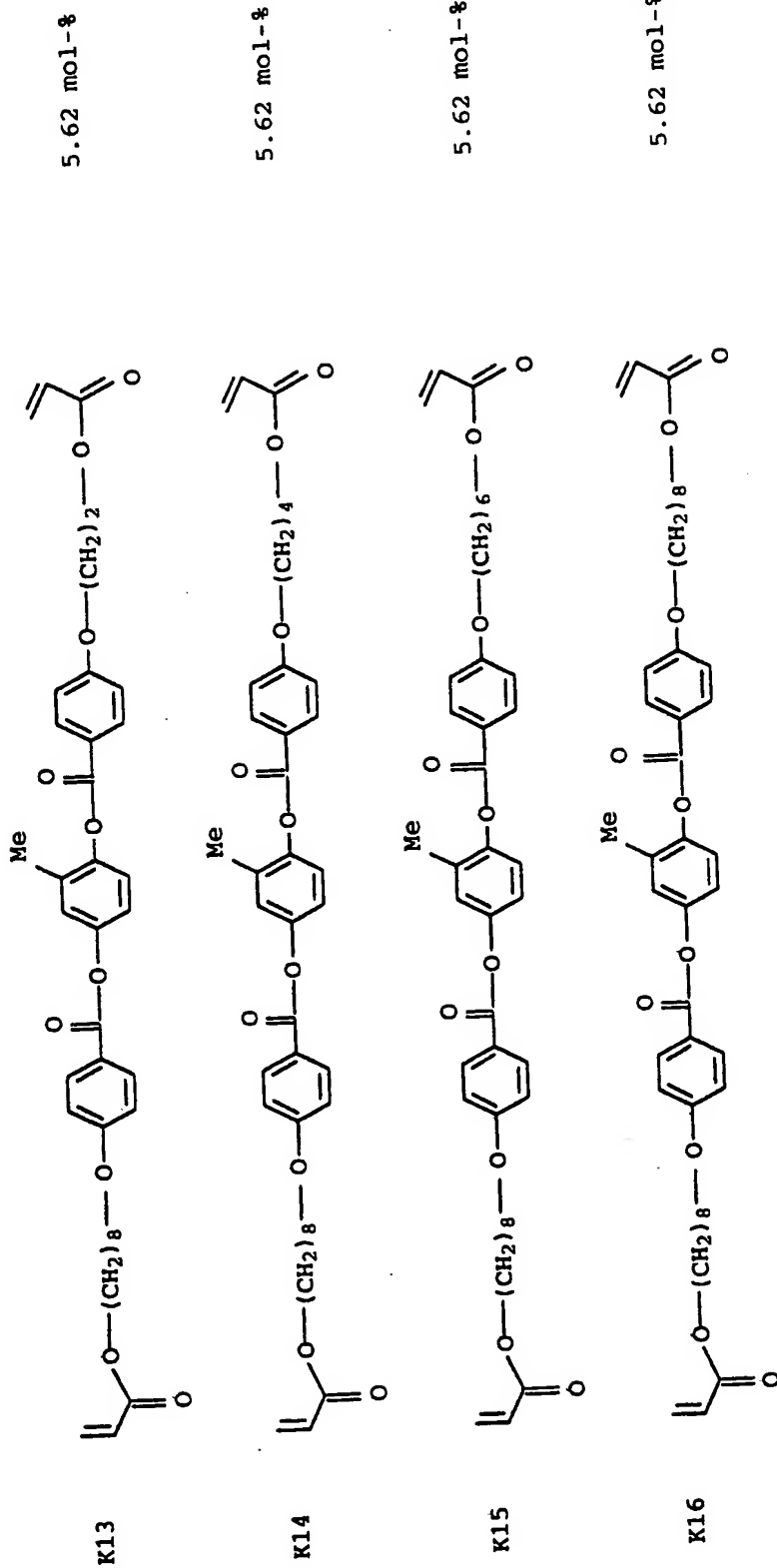
5.62 mol-%

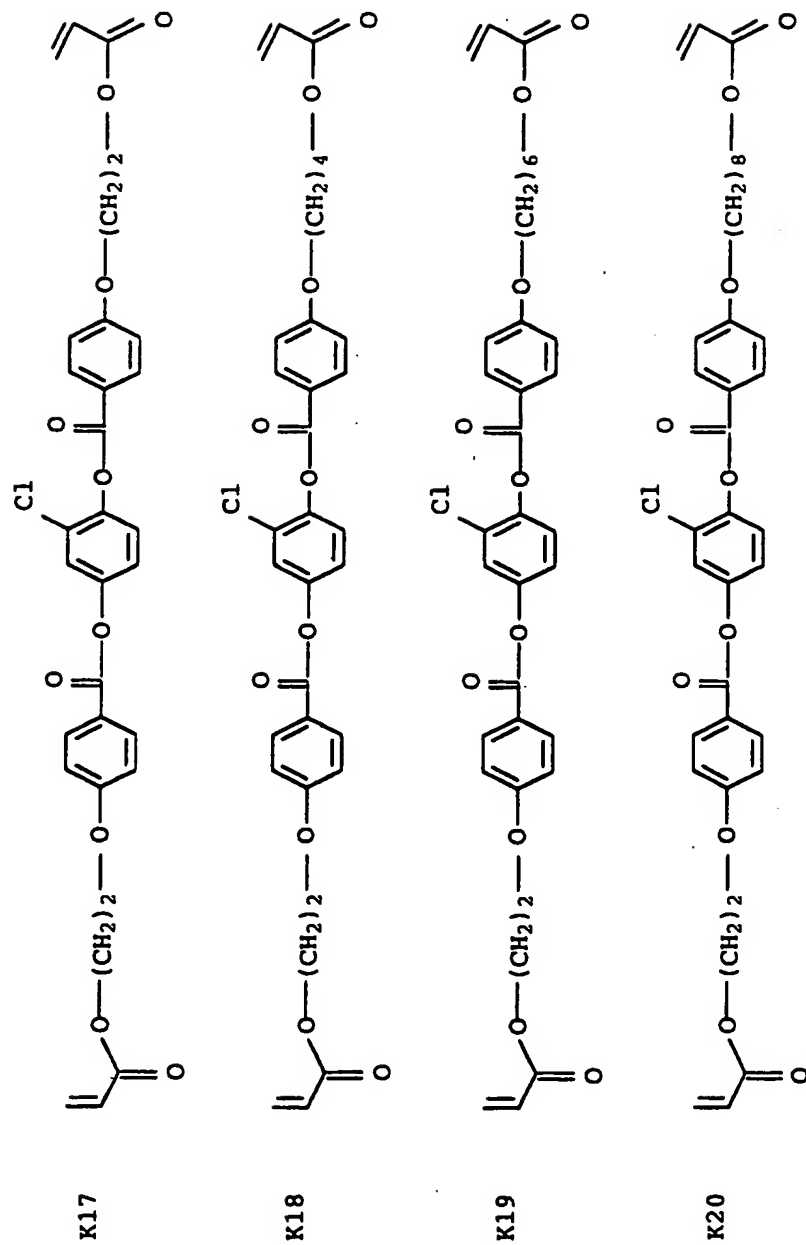
K9

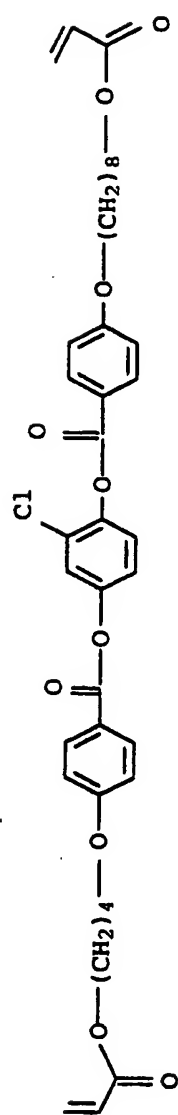
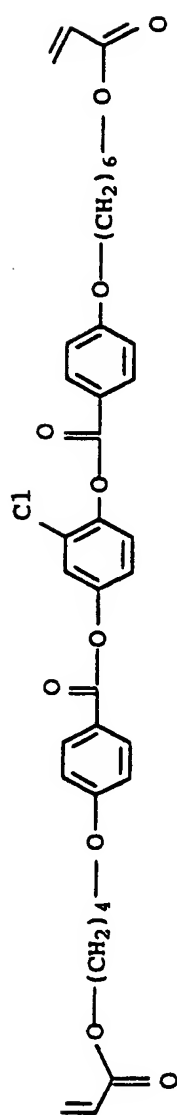
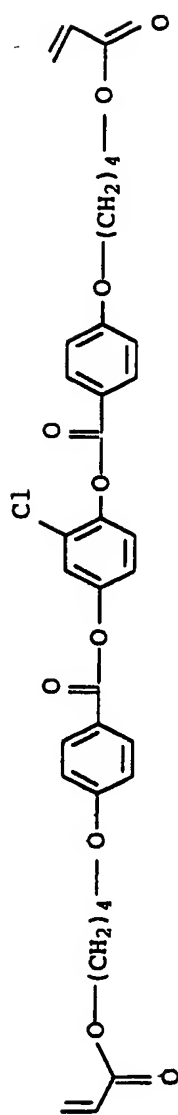
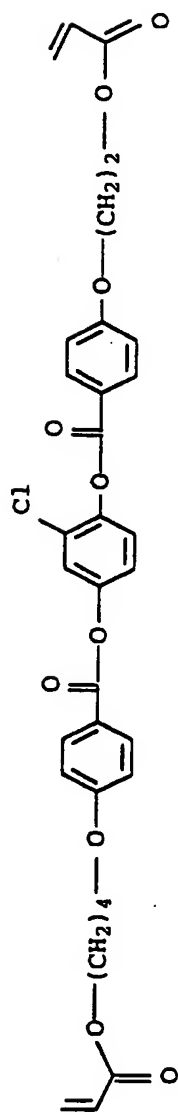
K10

K11

K12





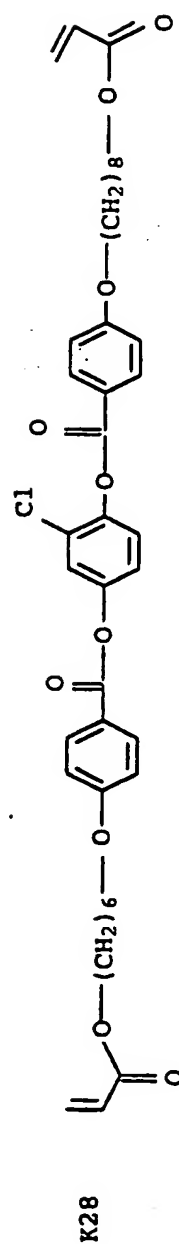
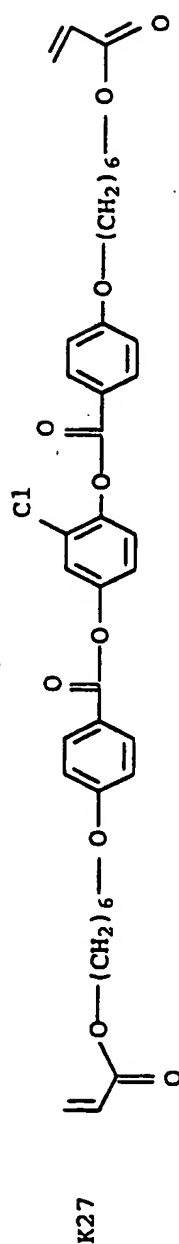
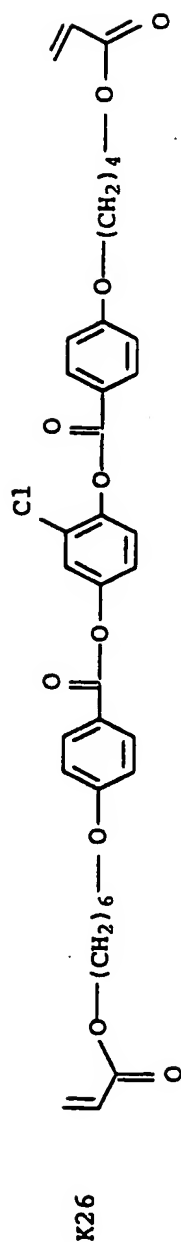
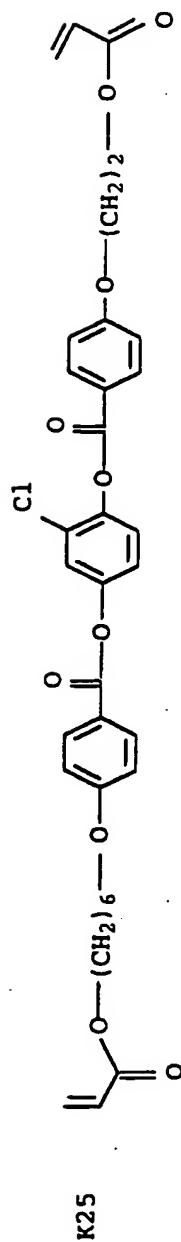


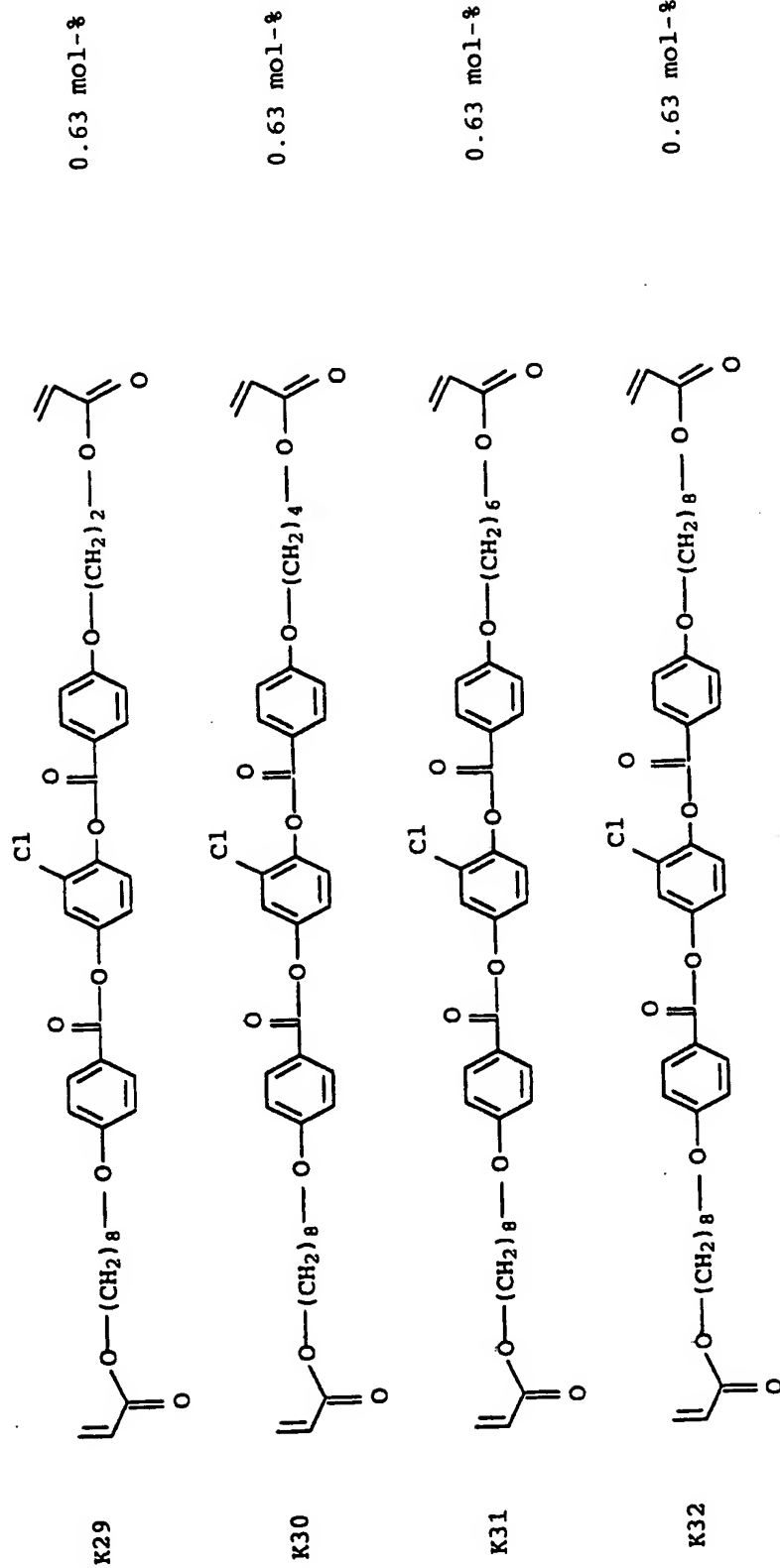
K21

K22

K23

K24



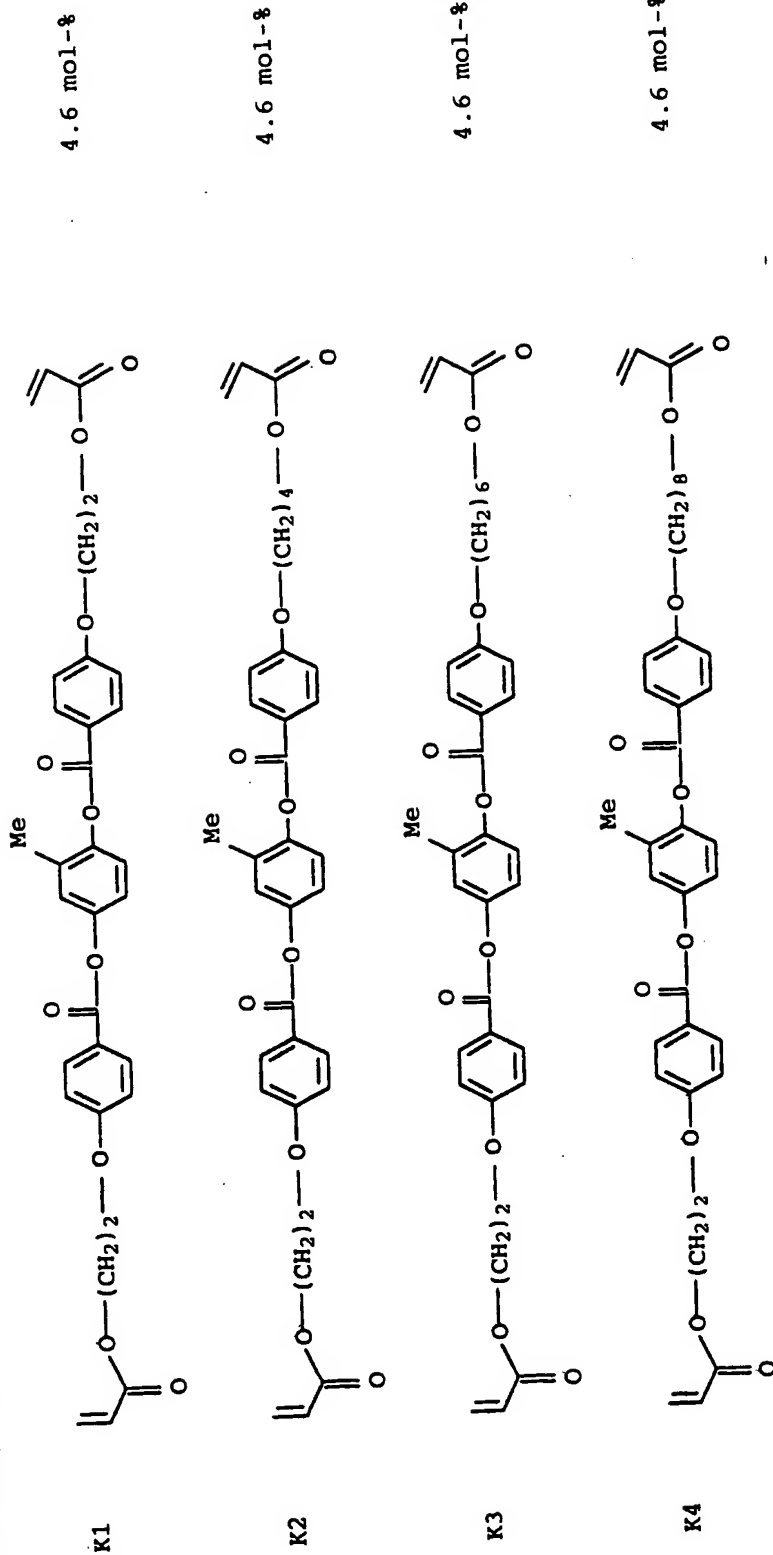


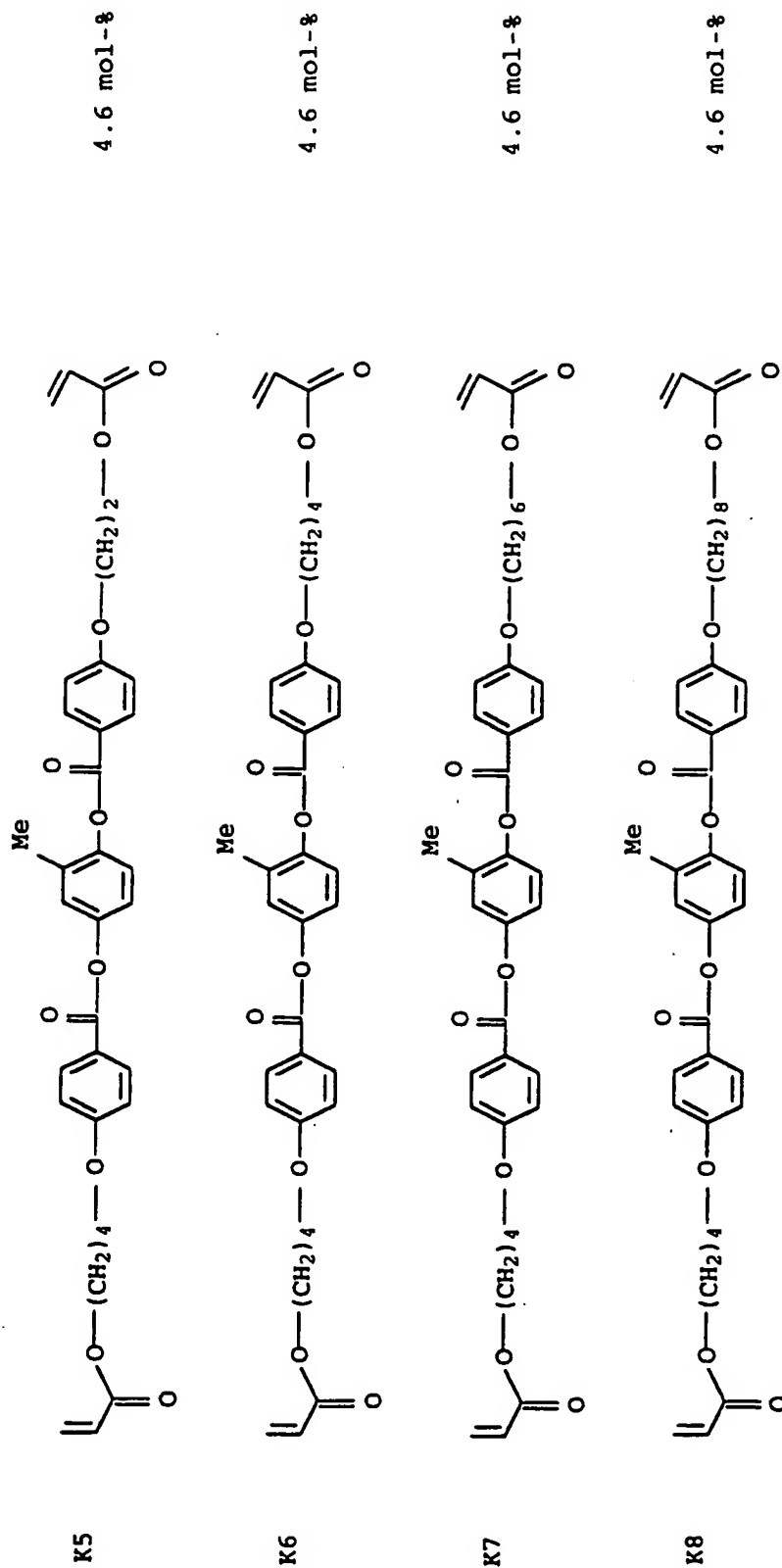
Beispiel 97
Mischung 45

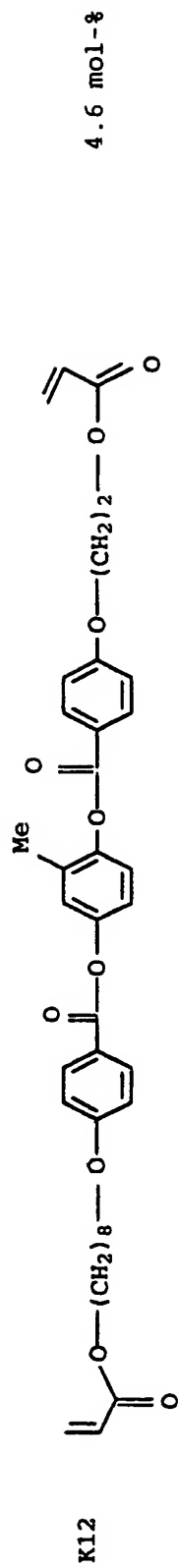
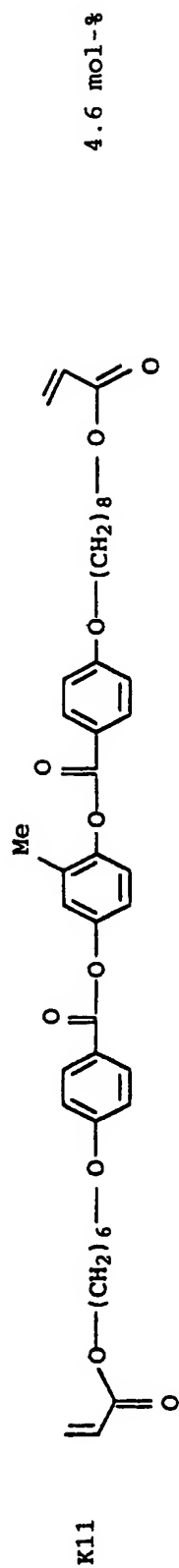
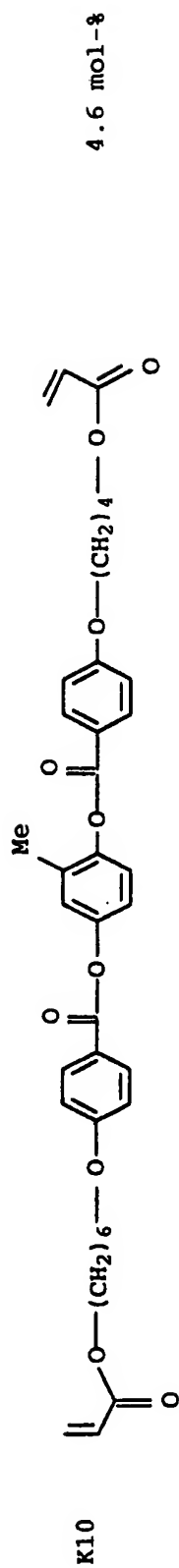
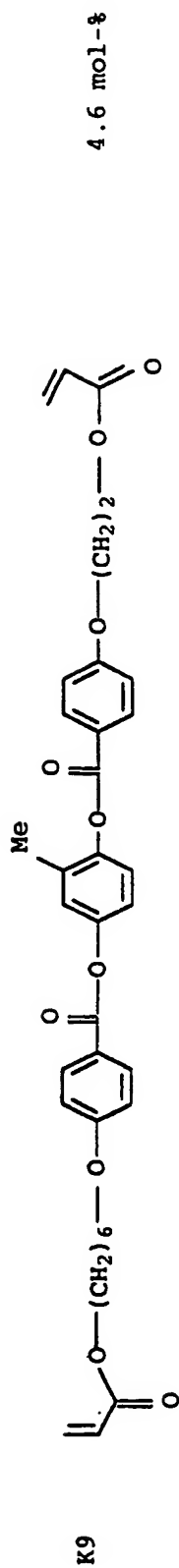
K 1 bis K32 wie K1 bis K32 in Mischung 44 in einer Konzentration von jeweils 5.34 mol-% für K1 bis K16 und jeweils 0.59 mol-% für K17-K32
K33 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5.0 mol-%

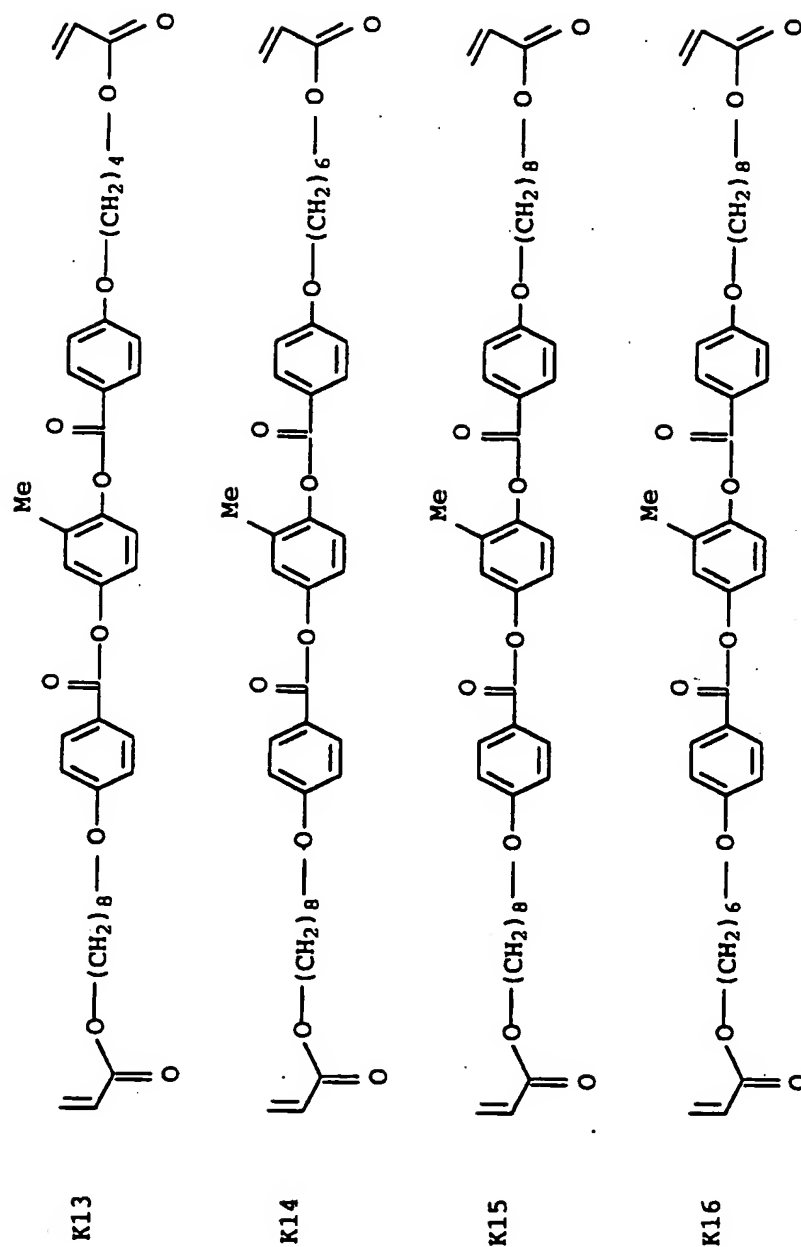
Phasenverhalten: $C < 25$ N° 66-68 I Farbe = rot

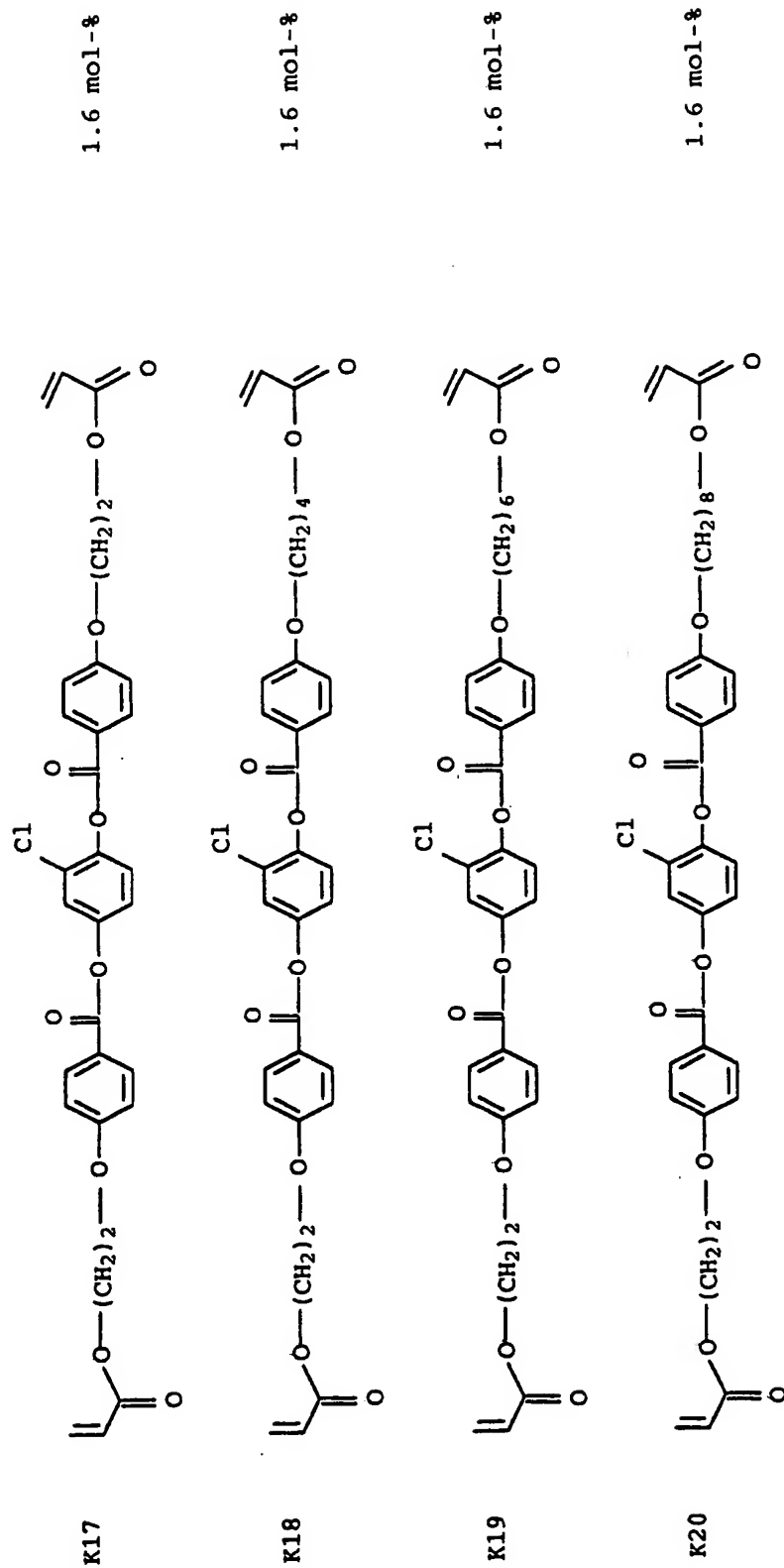
Beispiel 98
Mischung 44

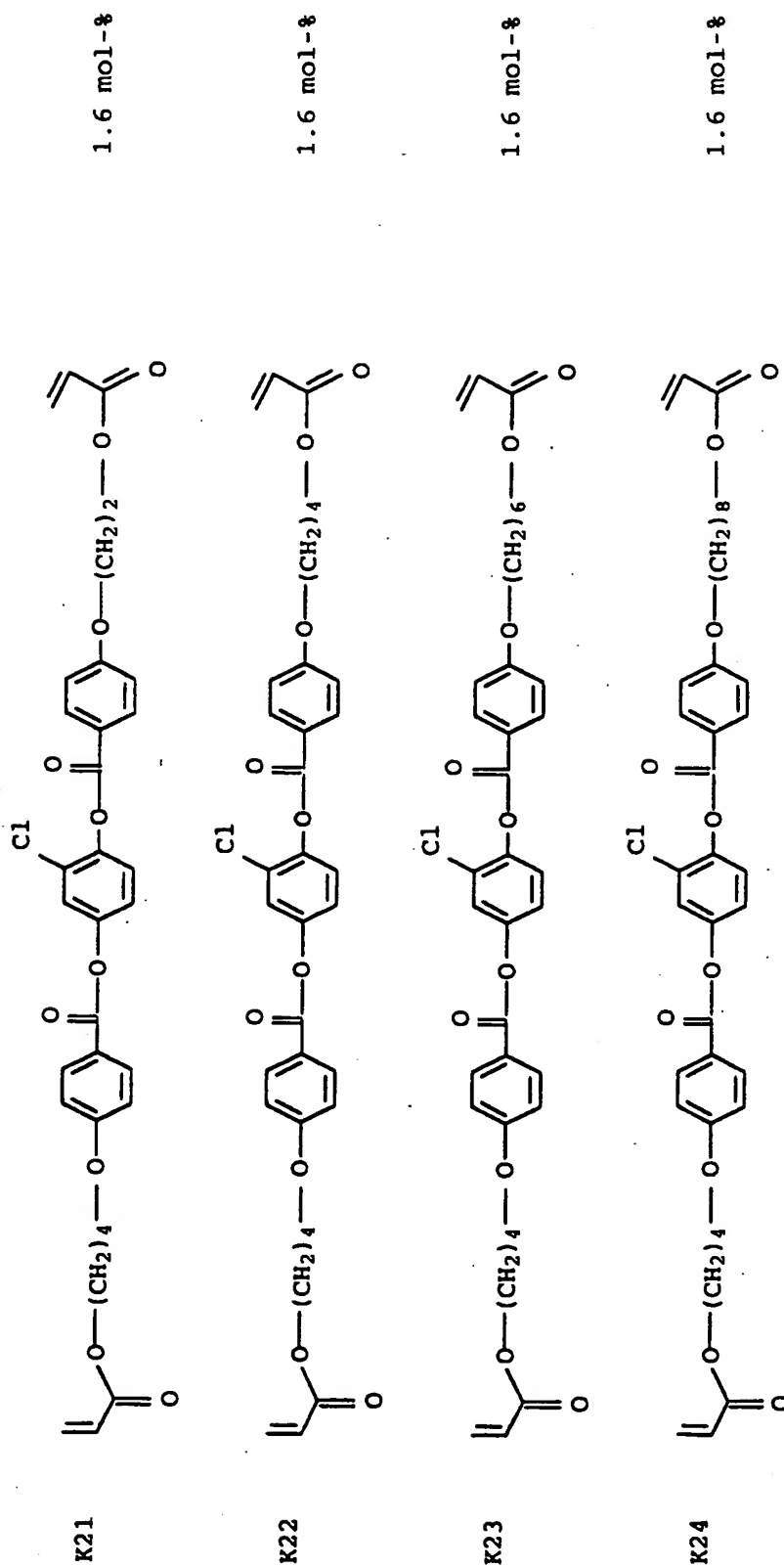


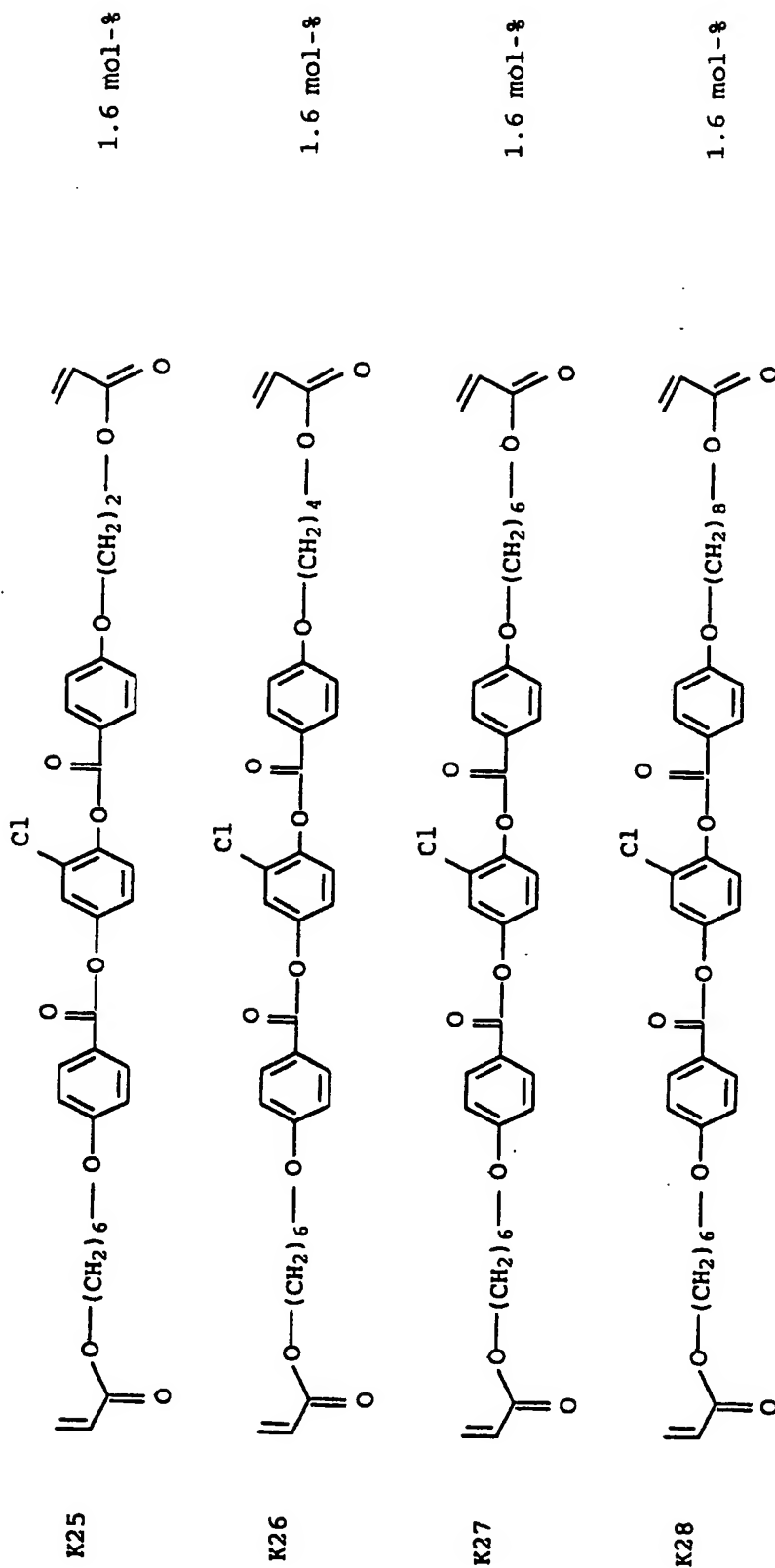


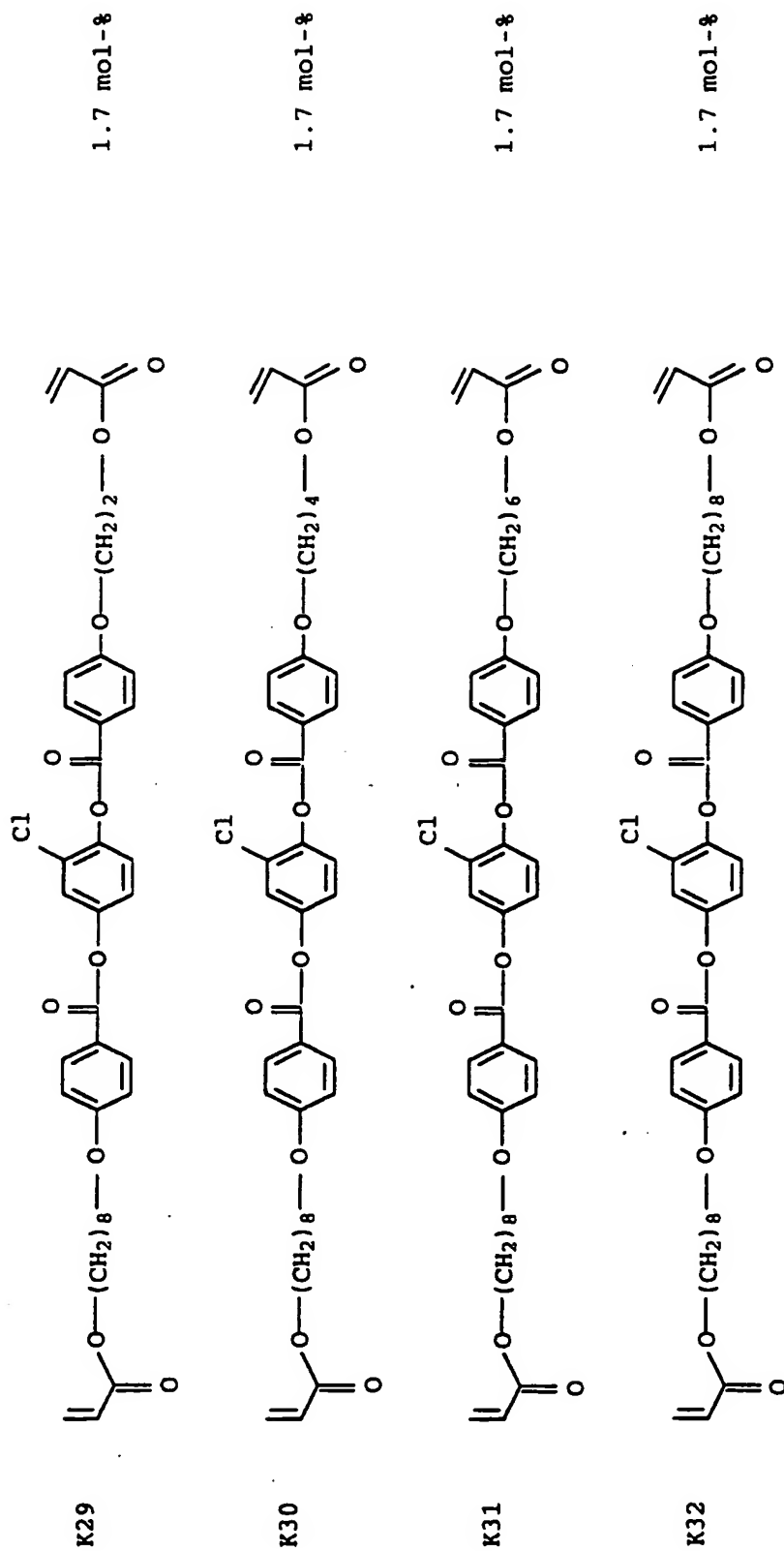












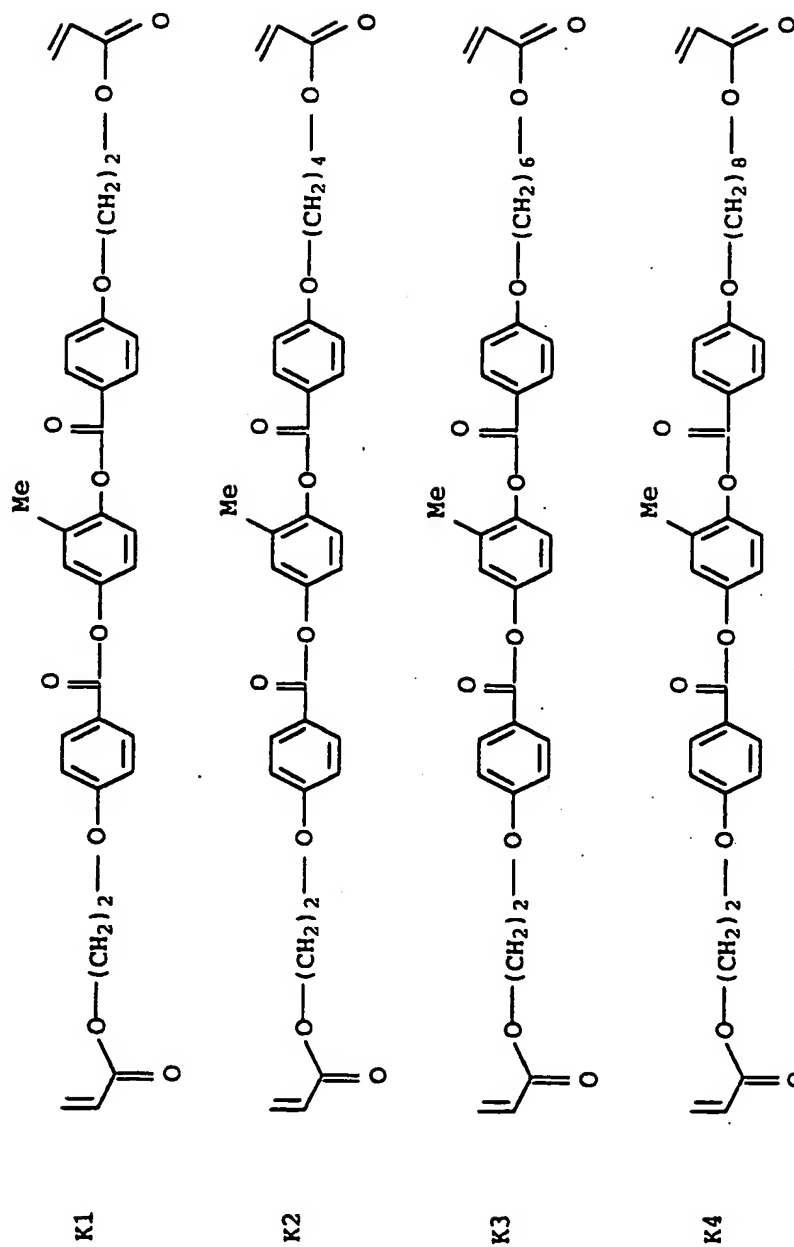
Phasenverhalten: C < 25 N 66-69 I Farbe = rot

Beispiel 99
Mischung 47

K1 bis K32 wie in Mischung 46 in Konzentration von jeweils 4.5 mol-% für K1 bis K16 und 1.5 mol-% für K17 bis K32
K33 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4 mol-%

Phasenverhalten: $C < 25 \text{ N}^* 67 \text{ I}$

Beispiel 100
Mischung 48



3.1 mol-%

3.1 mol-%

3.1 mol-%

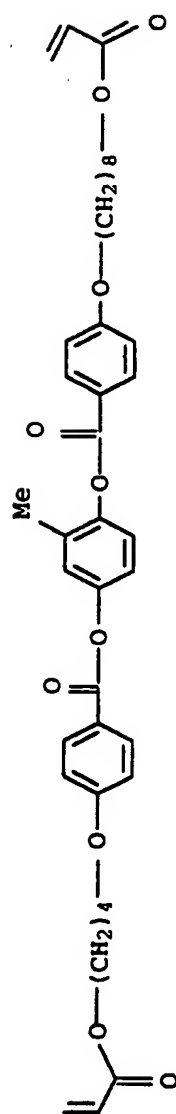
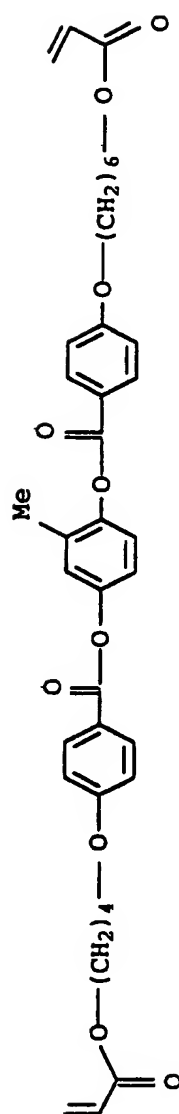
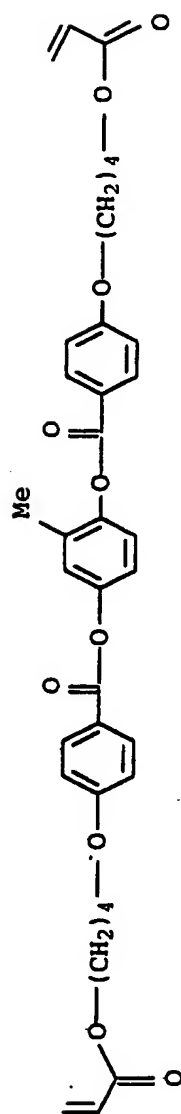
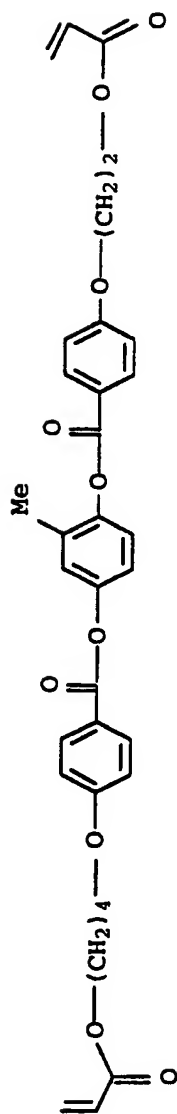
3.1 mol-%

3.1 mol-%

3.1 mol-%

3.1 mol-%

3.1 mol-%

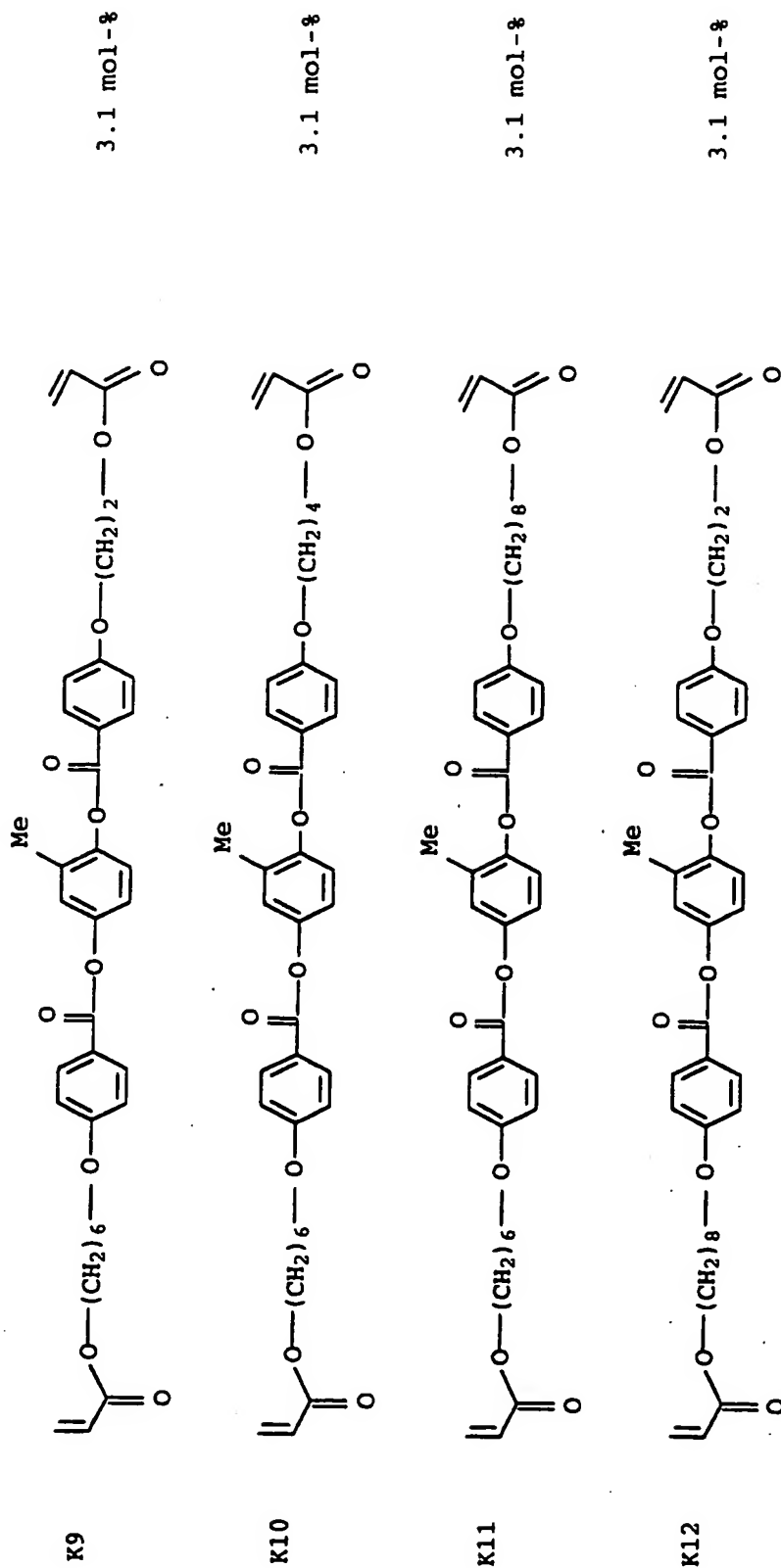


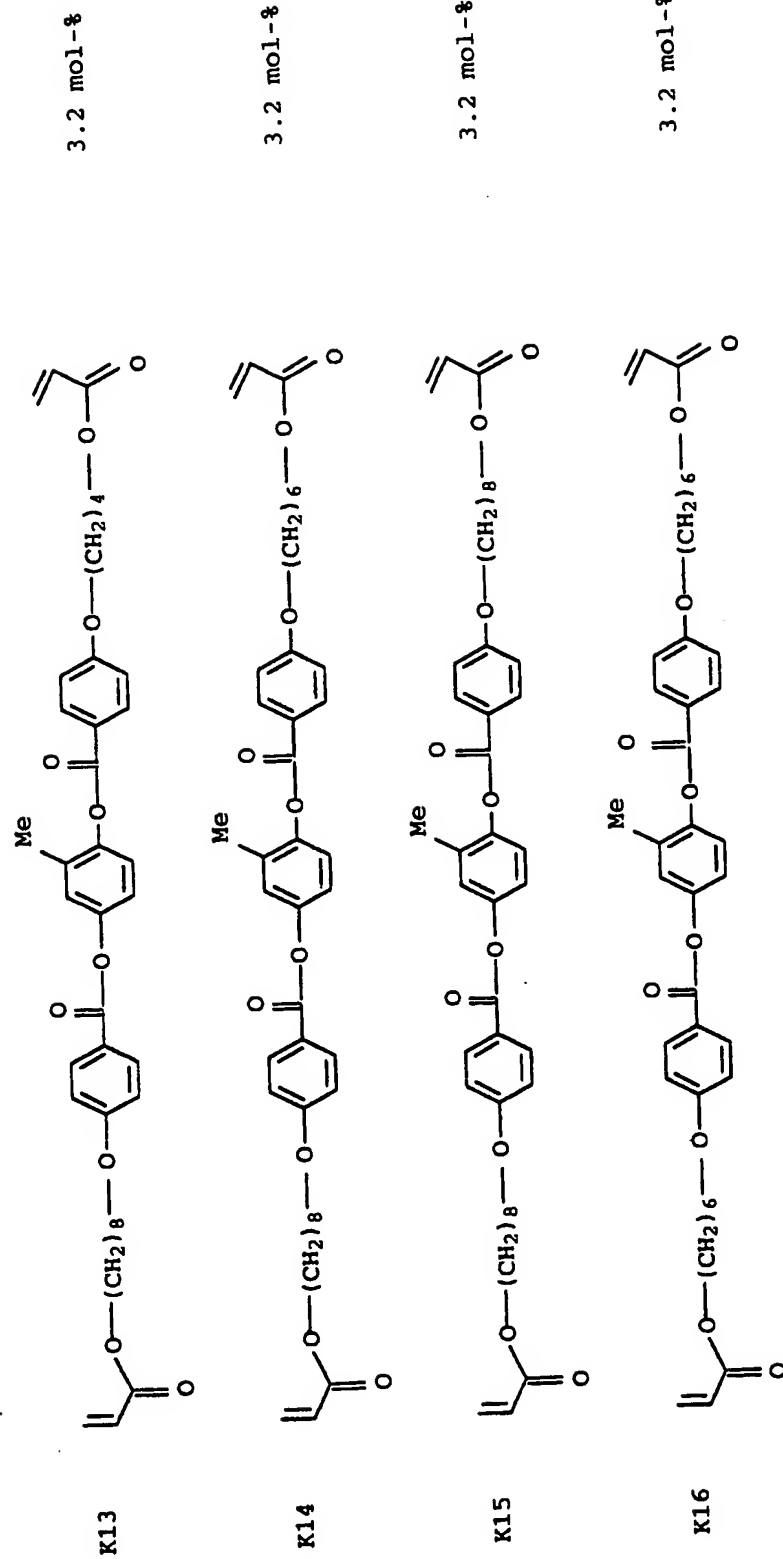
K5

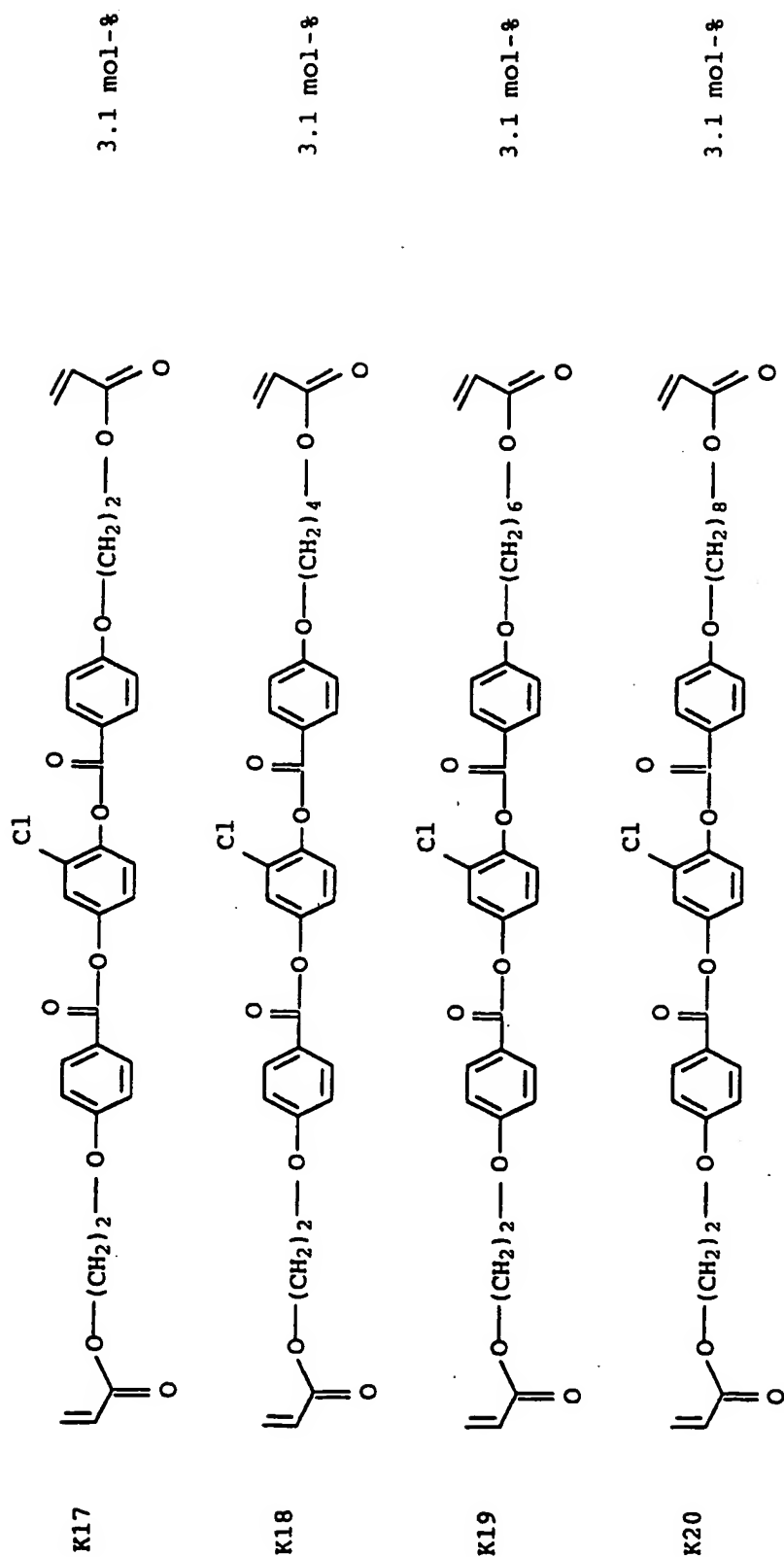
K6

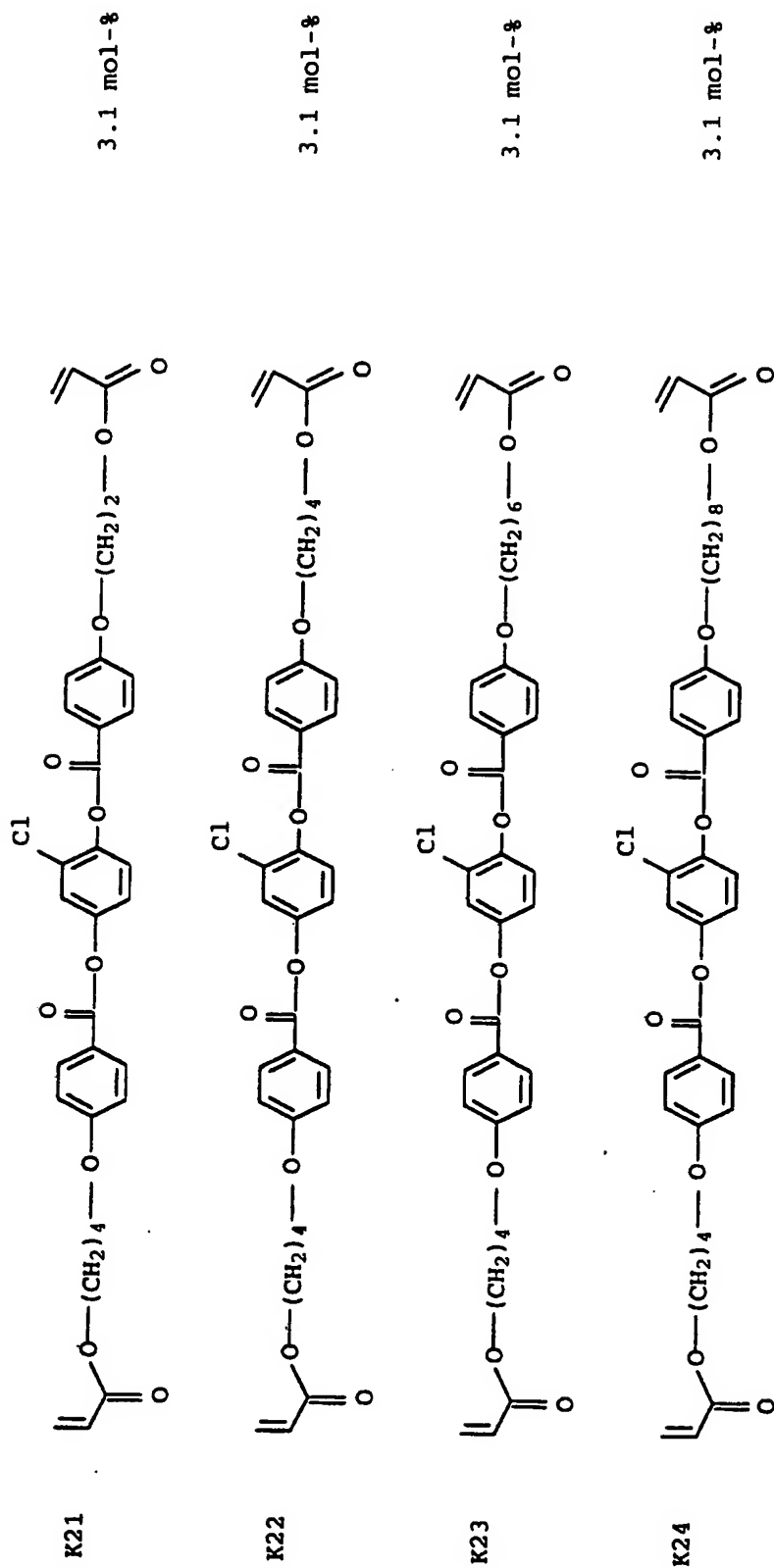
K7

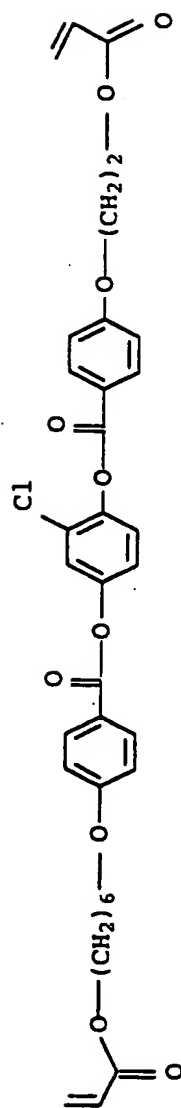
K8





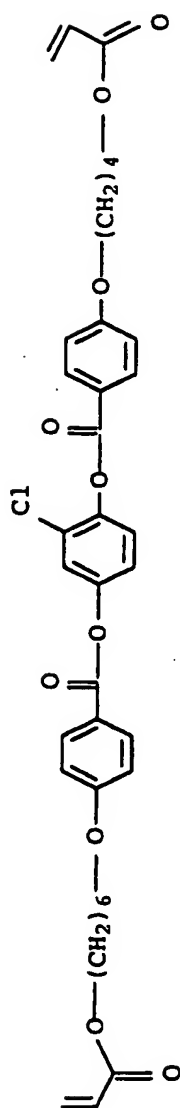






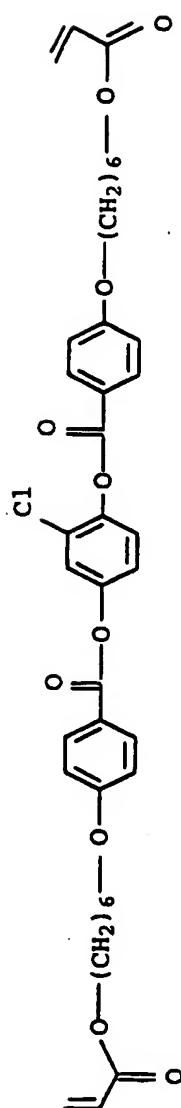
3.1 mol-%

K25



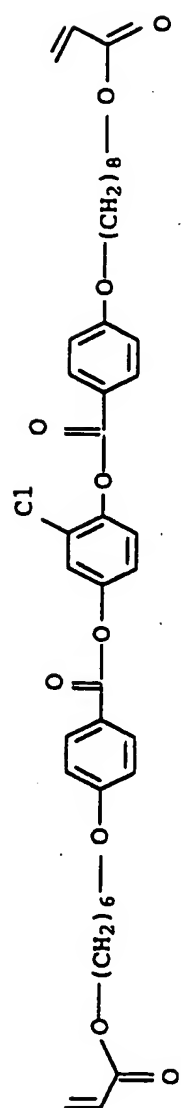
3.1 mol-%

K26



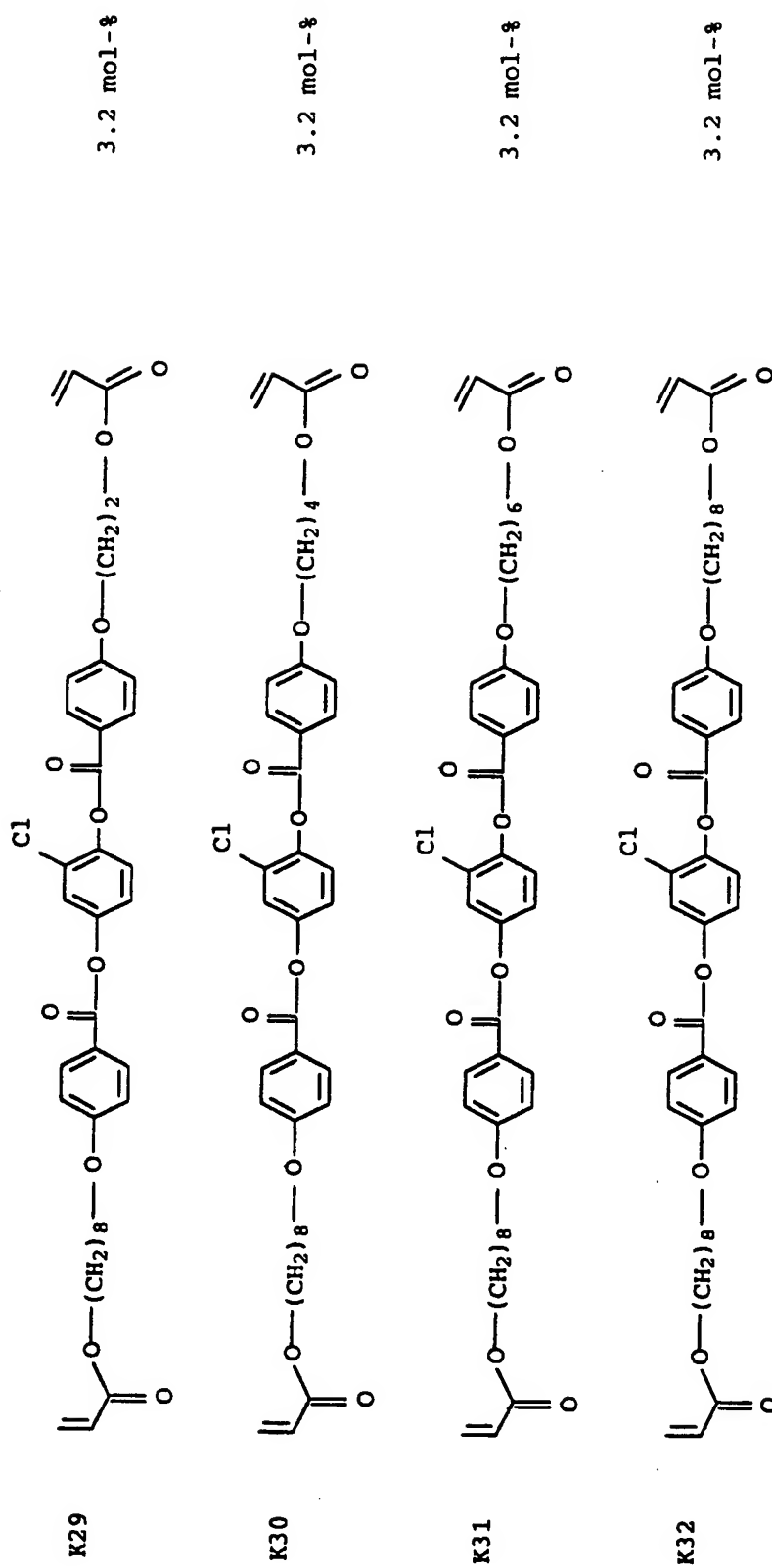
3.1 mol-%

K27



3.1 mol-%

K28



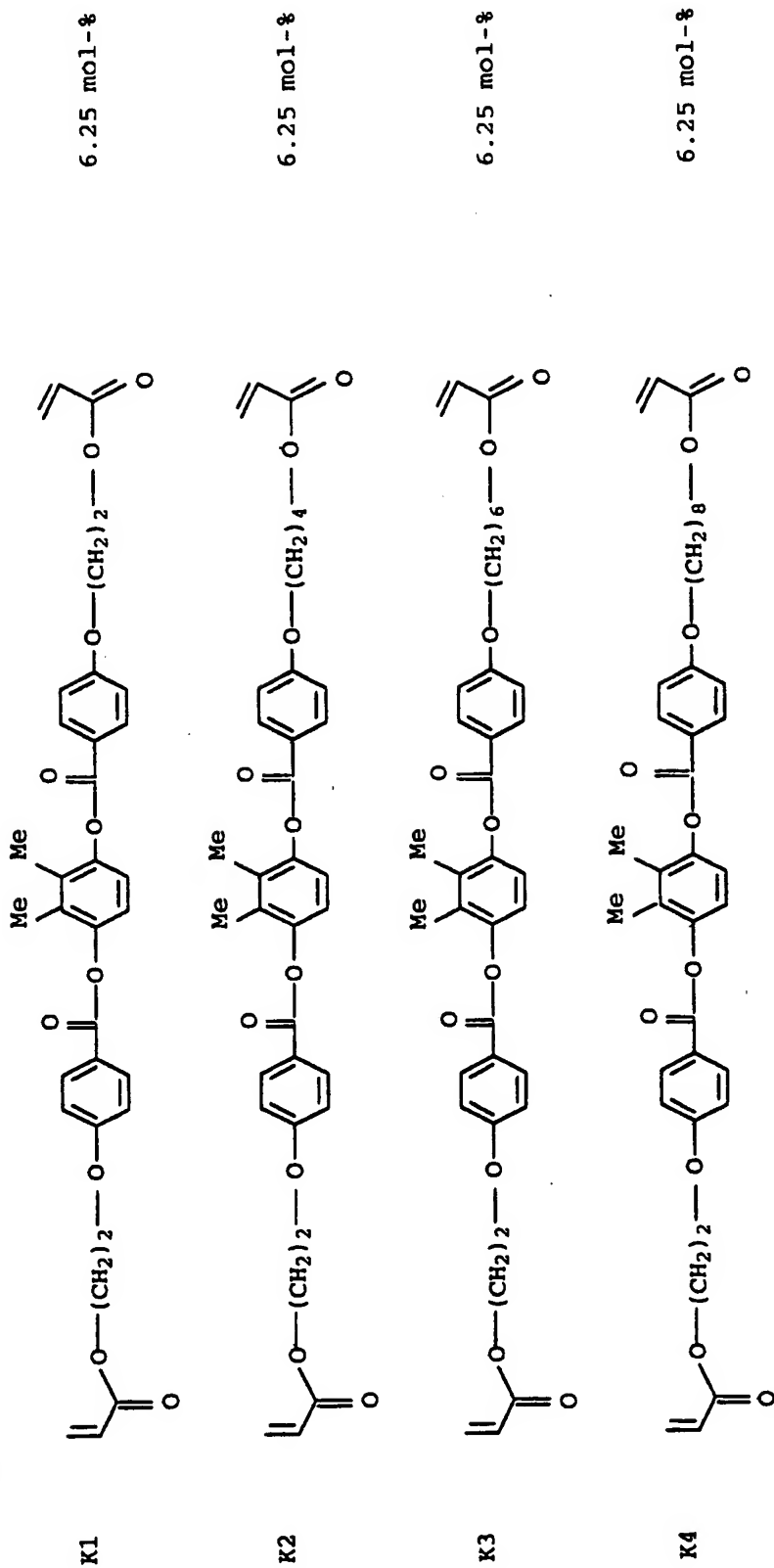
Phasenverhalten: C < 25 N 66-69 I

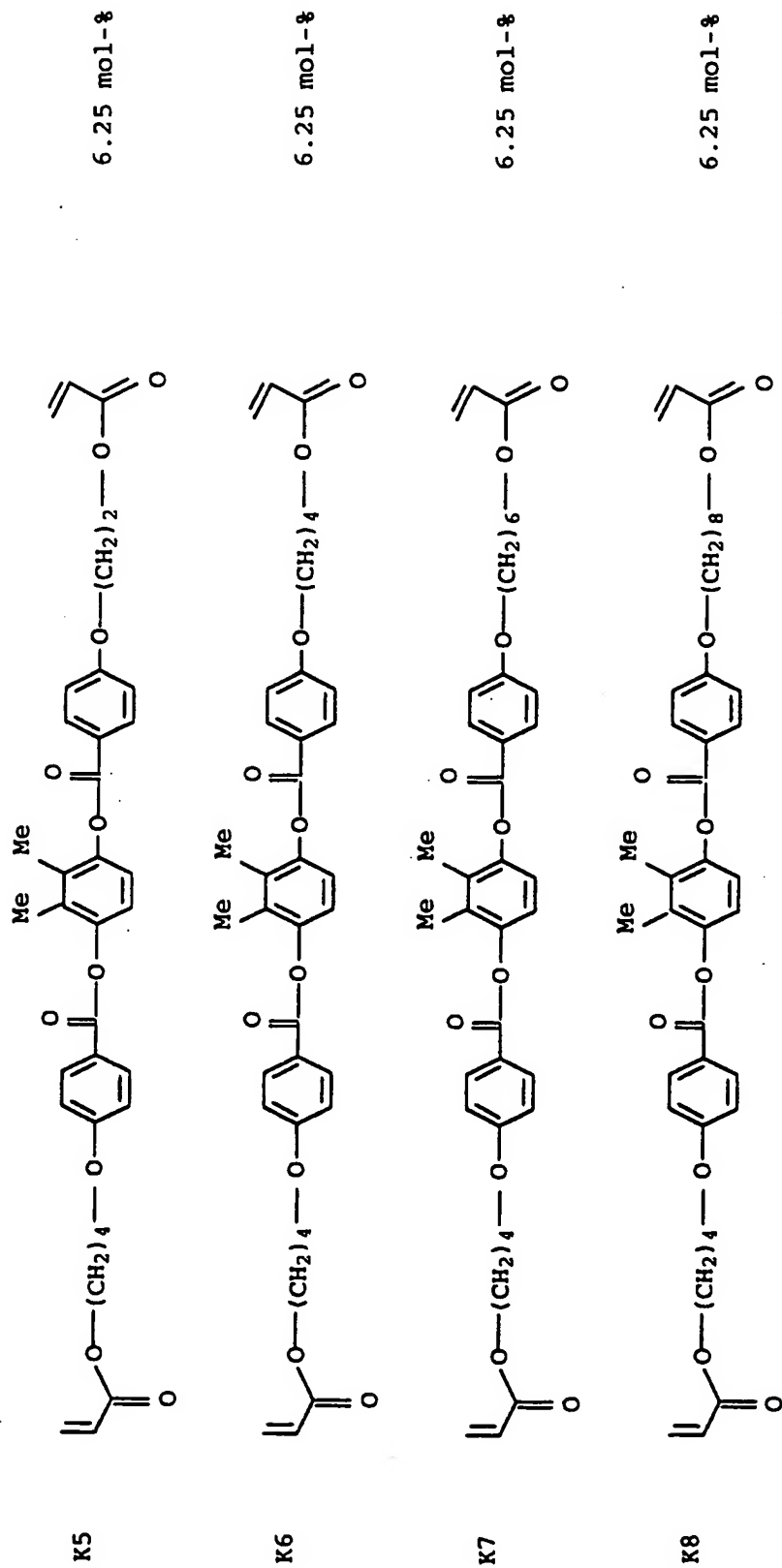
Beispiel 101
Mischung 49

K1 bis K32 wie in Mischung 48 in einer Konzentration von jeweils 3.0 mol-%
K33 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5 mol-%

Phasenverhalten: $C < 25 \text{ N}^{\circ} 62-66 \text{ I}$

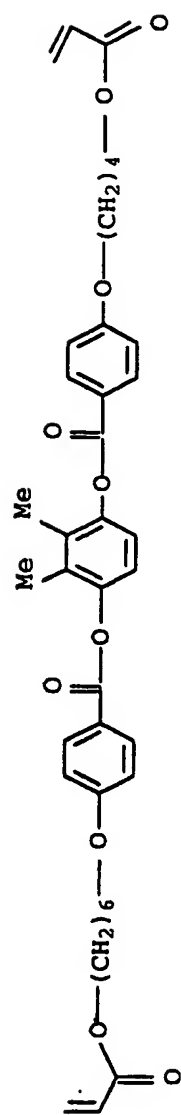
Beispiel 102
Mischung 50



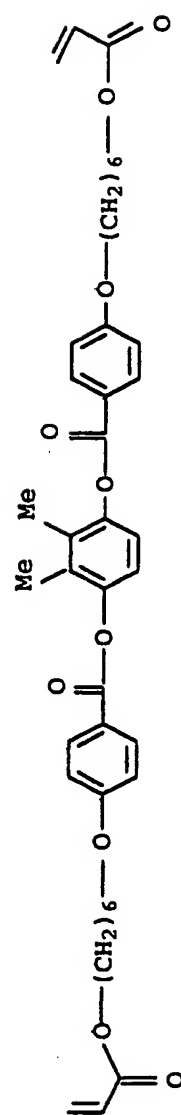


C=C(C)C(=O)OCCOC(=O)c1ccc(OCCOC(=O)c2ccccc2)cc1

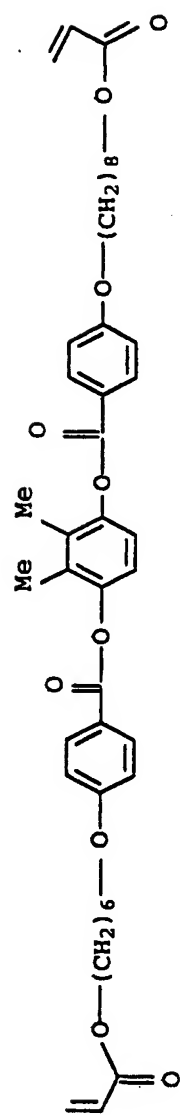
6.25 mol-%



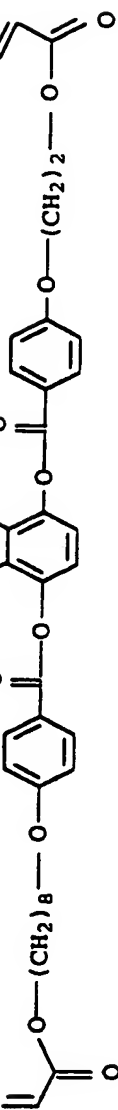
6.25 mol-%



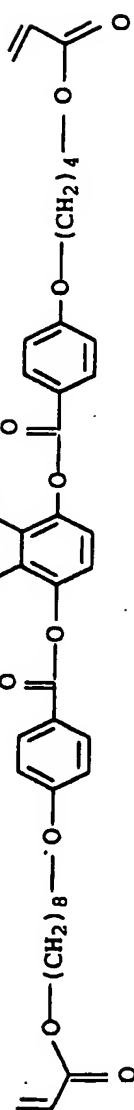
6.25 mol-%



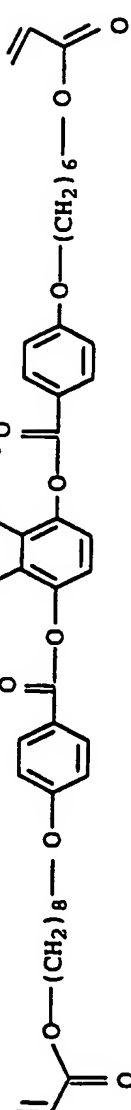
K12



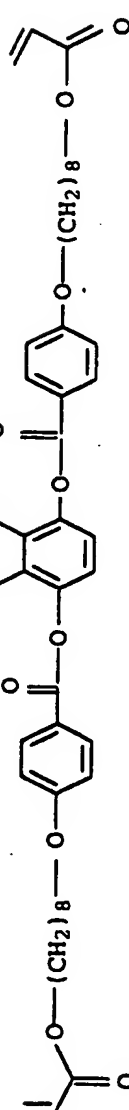
6.25 mol-%



6.25 mol-%



6.25 mol-%



6.25 mol-%

K13

K14

K15

K16

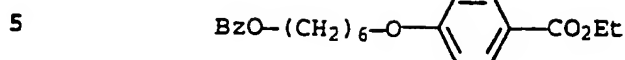
Phasenverhalten: C 58 N 93 I

Beispiel 103
Mischung 51

K 1 bis K16 wie K1 bis K16 in Mischung 50 in einer Konzentration von jeweils 5.94 mol-%
K17 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5 mol-%

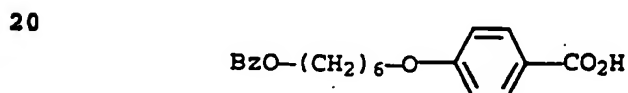
Phasenverhalten: < 56 N° 91-94 I

Beispiel 104



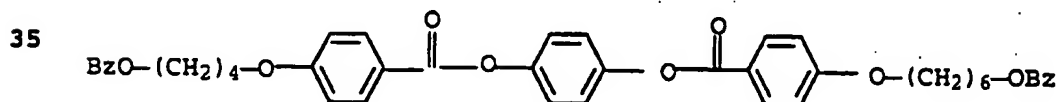
a) 4-[ω-Benzyloxyhexoxy]-benzoesäureethylester

- 10 Zu einer Suspension von 4,8 g Natriumhydrid (60 %ige Disper-
sion in Öl) werden langsam bei 20°C 16,6 g 4-Hydroxybenzoe-
säureethylester gegeben bis die H₂-Entwicklung abklingt. Dann
werden nach einstündigem Nachrühren bei Raumtemperatur 19,9 g
15 6-Benzyloxy-1-chlorhexan hinzugegeben. Nach 16-stündigem Er-
hitzen unter Rückfluß wird der ausgefallene Niederschlag ab-
filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Durch Umkristalli-
sation aus Toluol erhält man 15,2 g der obigen Verbindung.
NMR, MS und IR stimmen mit der Struktur überein.



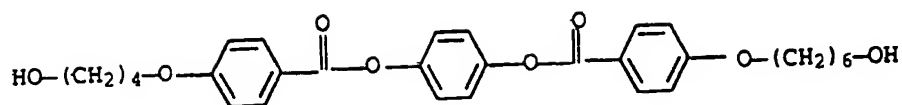
b) 4-[ω-Benzyloxyhexoxy]-benzoesäure

- 25 Zu einer Lösung von 10 g des Produktes aus a) in 300 ml
Ethanol gibt man 2 Äquivalente KOH und kocht 4 h unter Rück-
fluß. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Wasser gegossen und
mit konz. Salzsäure sauer gestellt. Der ausgefallene Nieder-
schlag wird abfiltriert und über Nacht im Vakuum bei 50°C ge-
30 trocknet. Man erhält 8,5 g der obigen Verbindung. NMR, MS und
IR stimmen mit der Struktur überein.

c) 1,4-[4'-(ω-Benzyloxyhexoxy)-benzoyloxy]-[4'-(ω-benzyloxy-
40 butoxy)-benzoyloxy]-benzol

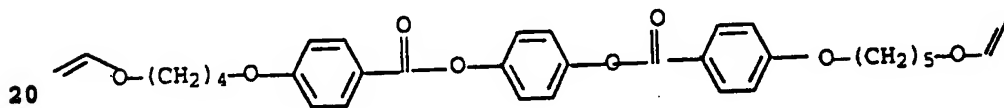
- Entsprechend der Vorschrift aus Beispiel 1 werden 4 g
4-[ω-Benzyloxyhexoxy]-benzoesäure, 3,9 g 4-[4-Benzyloxybu-
toxy]-benzoesäure und 2 g Hydrochinon umgesetzt und ergeben
45 7,2 g der obigen Verbindung. NMR, IR und MS stimmen mit der
Struktur überein.

90



- 5 d) 1-[4'-(ω-Hydroxyhexoxy)-benzoyloxy]-4-[4''-(ω-hydroxybutoxy)benzoyloxy]-benzol

12 g 1-[4'-(ω-Benzoyloxyhexoxy)benzoyloxy-4]-[4''-(ω-Benzoyloxybutoxy)benzoyloxy]benzol werden in 200 ml Ethanol gelöst.
 10 mit 2 g Pd/C (10 %) versetzt und 6 h bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme gerührt. Dann wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.
 15 Man erhält 8,5 g der obigen Verbindung. NMR, IR und MS stimmen mit der Struktur überein.



- 20 e) 1-[4'-(ω-Vinyloxyhexoxy)-benzoyloxy]-4-[4''-(ω-vinyloxybutyloxy)benzoyloxy]-benzol

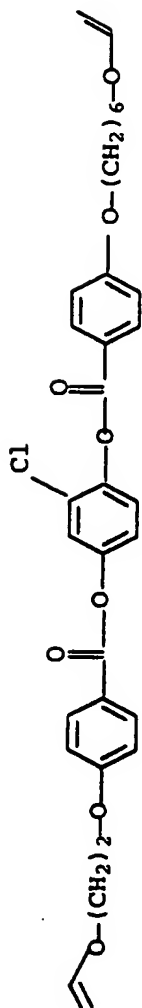
25 8,5 g des Produktes d) werden mit 1,5 g Hg(OAc)₂ in 500 ml Ethylvinylether gelöst und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Dann werden 5 g K₂CO₃ hinzugegeben und der Überschuß an Ethylvinylether abdestilliert. Der Rückstand wird filtriert und das
 30 K₂CO₃ mit Petrolether gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit werden eingeeengt und nach Umkristallisation aus Petrolether/Essigester (9:1) erhält man 8,1 g der obigen Verbindung. NMR, MS und IR stimmen mit der Struktur überein.

35

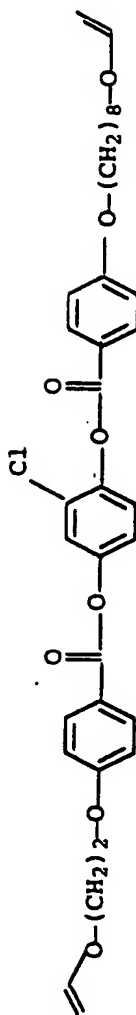
40

45

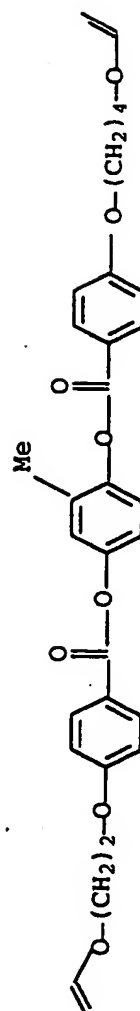
Beispiele:



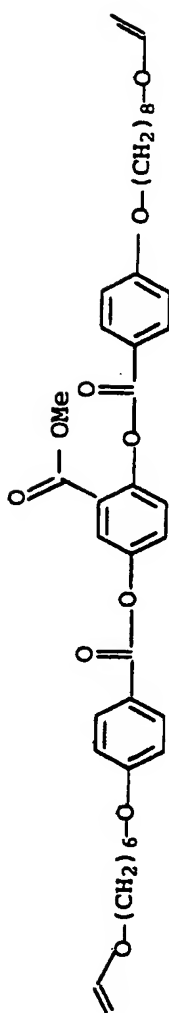
105



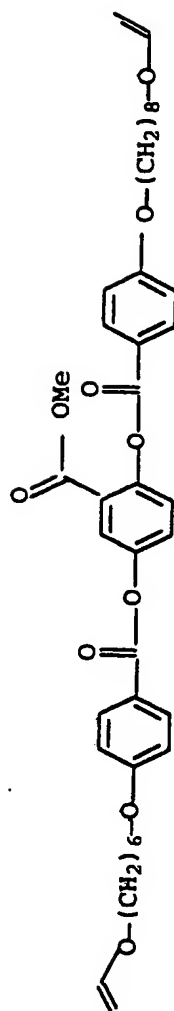
106



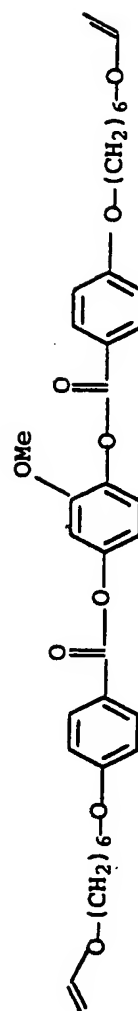
107



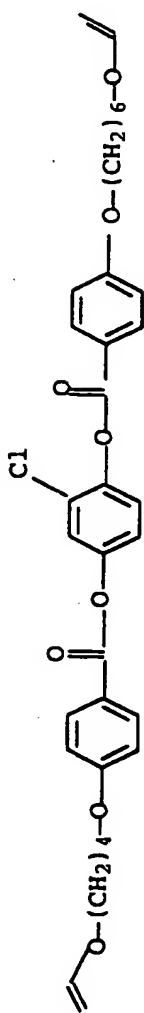
108



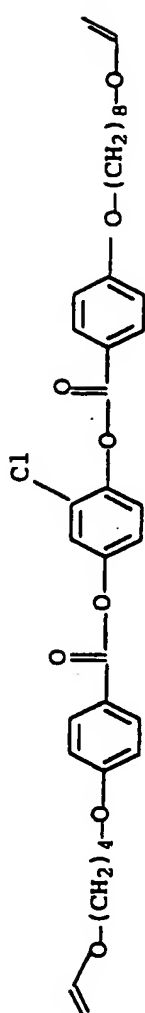
109



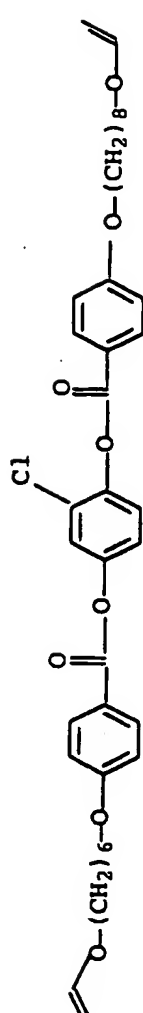
110



111

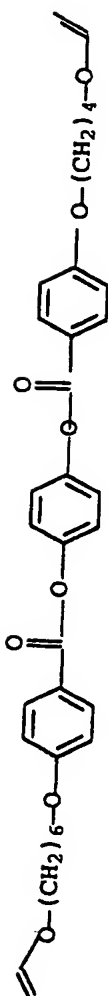


112

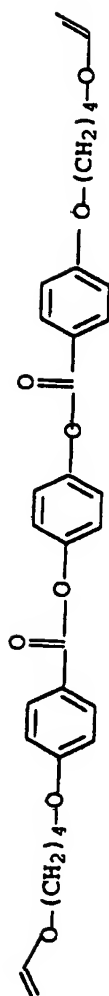


113

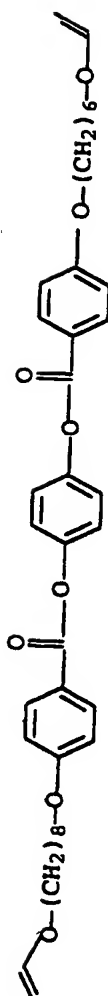
Beispiel 114
Mischung 30



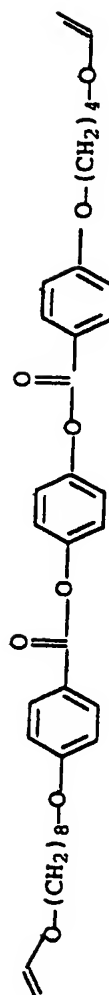
19 %



19 %

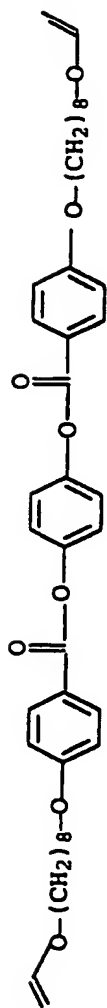


19 %

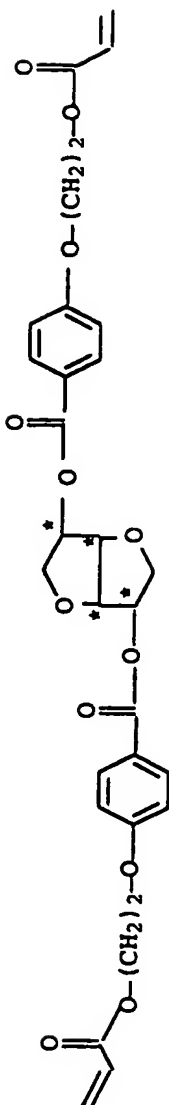


19 %

19 %

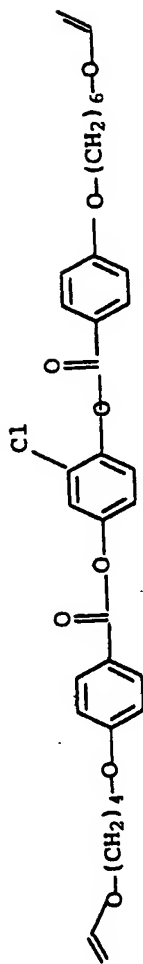


5 %

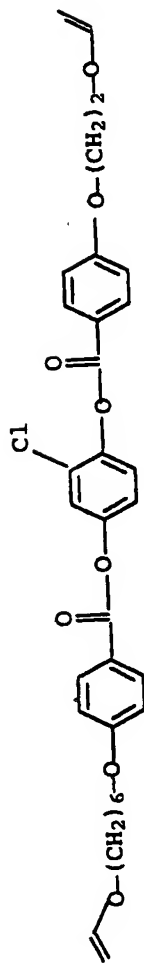


Farbe: grün bis rot

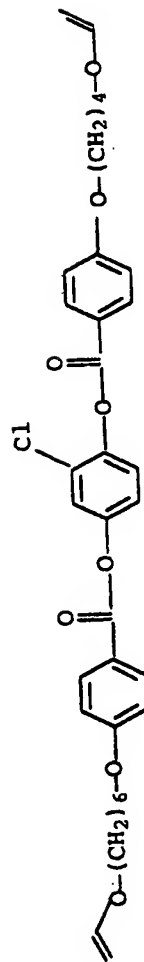
Beispiel 115
Mischung 31



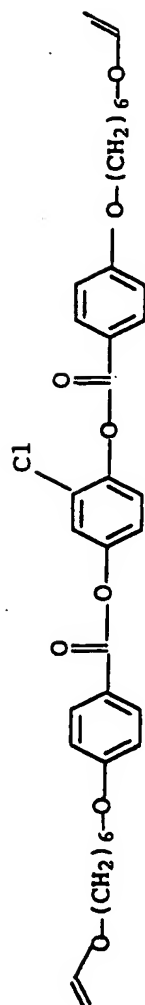
15,1 %



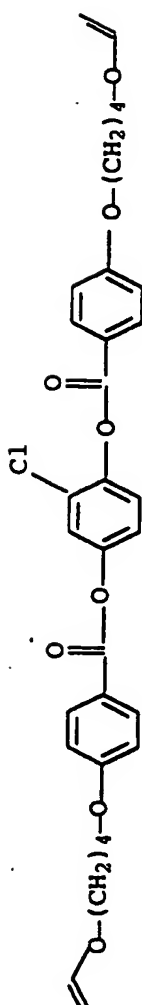
15,1 %



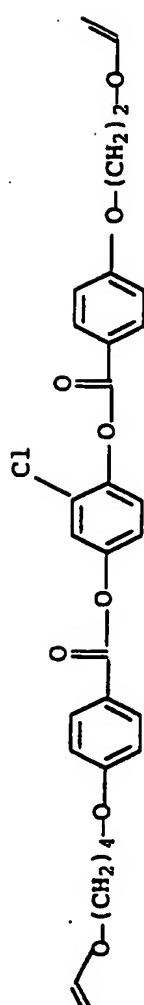
15,1 %



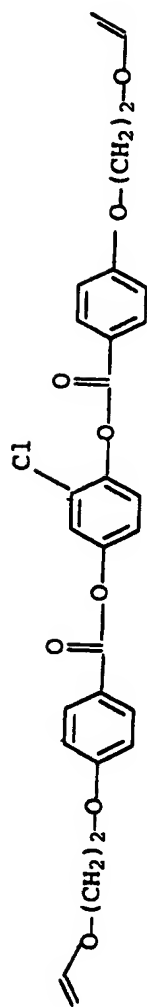
15,1 %



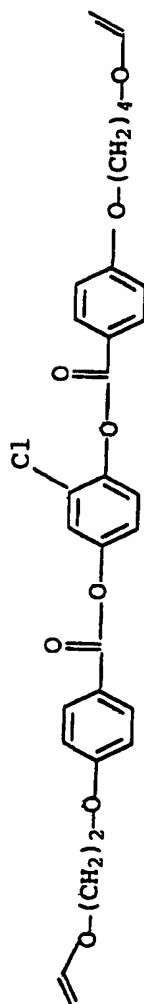
15,1 %



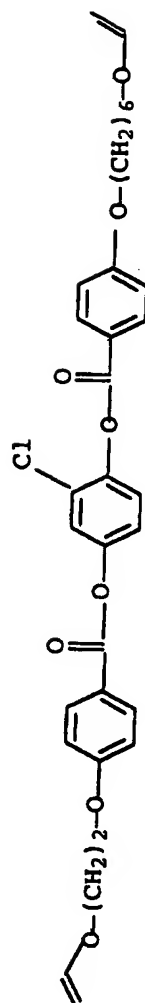
15,1 %



15,1 %

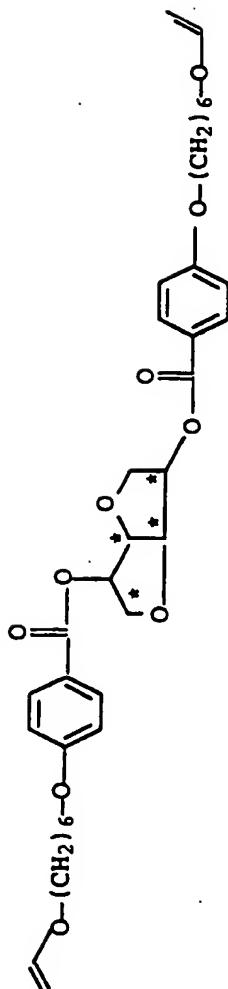


15,1 %



15,1 %

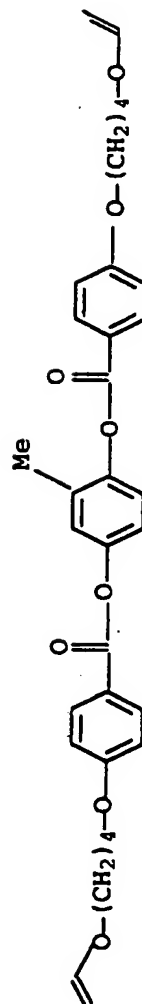
4,8 %

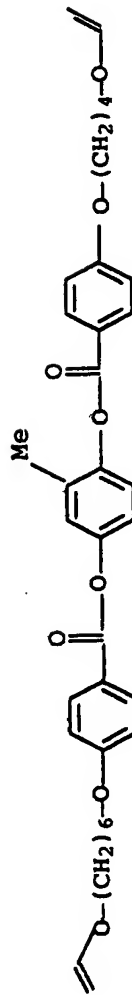
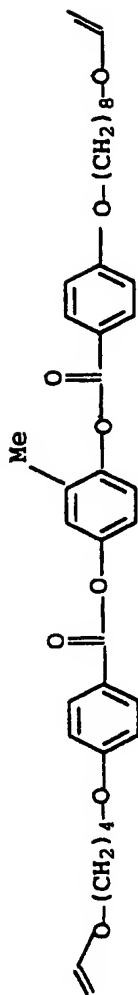
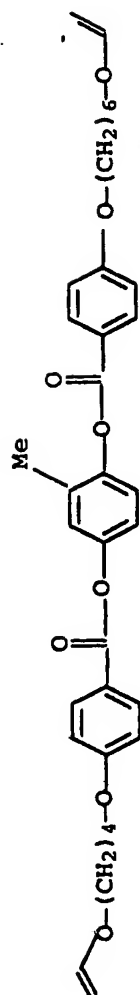


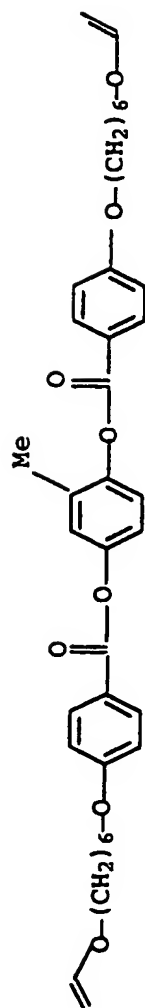
Phasenverhalten: ch 75 I rot grün

Beispiel 116
Mischung 32

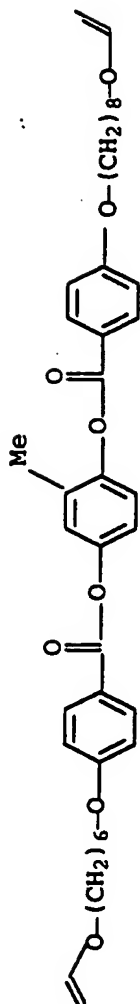
15,1 %



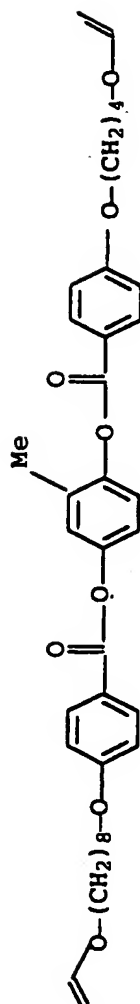




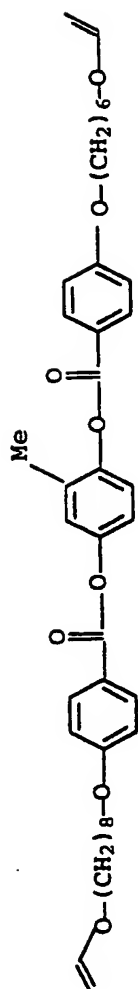
15,1 &



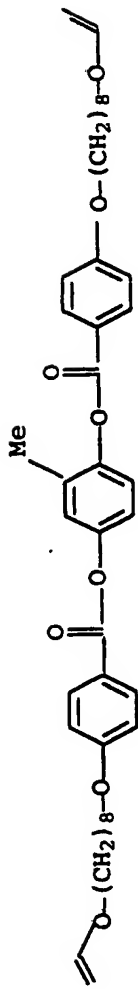
15,1 &



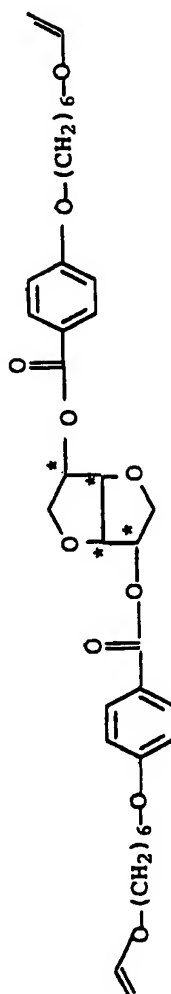
15,1 &



15,1 %



15,1 %



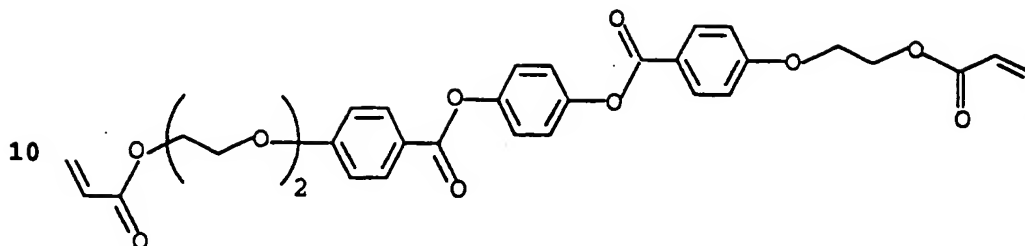
4,8 %

Phasenverhalten: ch 85 I rot grün

Beispiel 117

Synthese von

5

15 a. Veretherung von 4-Hydroxybenzoesäureethylester mit Diethylen-
glycol

3,65 g (0,022 mol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester werden zusammen mit 11,66 g (0,11 mol) Diethylenglycol in 35 ml abs. Tetrahydro-
 20 furan gelöst und mit 8,7 g (0,033 mol) Diethylazodicarboxylat versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird das Gemisch am Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Toluol/Essigsäureethylester 5:1) gereinigt.

25

Ausbeute: 4,36 g, 78 %.

b. Darstellung der 4-(Diethylenglycoloxy)-benzoesäure

30 4,36 g (0,017 mol) 4-(2-Diethylenglycoloxy)-benzoesäureethylester werden in 80 ml Ethanol gelöst und mit 1,46 g (0,026 mol) KOH versetzt. Das Gemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt; anschließend wird die Lösung mit konz. Salzsäure sauer gestellt, Essigsäureethylester zugegeben und der ausgefällte Niederschlag abge-
 35 saugt. Der Rückstand wird verworfen, das Filtrat ergibt nach Einengen das gewünschte Produkt.

Ausbeute: 4,7 g, 98 %.

40 Die weiteren Schritte zur Herstellung der Verbindung des Beispiels 117 entsprechen denen von Beispiel 1.

45

Bsp.	Z ¹ -Y ¹ -	A ¹	T ¹	T ²	T ³	A ²	-Y ² -Z ²
118		$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_3-$				$-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2-$	
119		$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_3-$				$\text{[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_2$	
120		$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_2-$				$\text{[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_2$	
121		$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_3-$				$\text{[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_3$	
122		$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$				$\text{[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_2$	

BSP.	Z ¹ -Y ¹ -	A ¹	T ¹	T ²	T ³	A ²	-Y ² -Z ²
123		-CH ₂ -CH ₂ -O				$\text{tO-CH}_2\text{-CH}_2\text{t}_3$	
124		$\text{tCH}_2\text{-CH}_2\text{-Ot}_2$				-O-CH ₂ -CH ₂	
125		$\text{tCH}_2\text{-CH}_2\text{-Ot}_2$				$\text{tO-CH}_2\text{-CH}_2\text{t}_3$	
126		$\text{tCH}_2\text{-CH}_2\text{-Ot}_3$				O-CH ₂ -CH ₂	
127		$\text{tCH}_2\text{-CH}_2\text{-Ot}_3$				$\text{tO-CH}_2\text{-CH}_2\text{t}_2$	
128		$\text{tCH}_2\text{-CH}_2\text{-Ot}_2$				$\text{tO-CH}_2\text{-CH}_2\text{t}_2$	

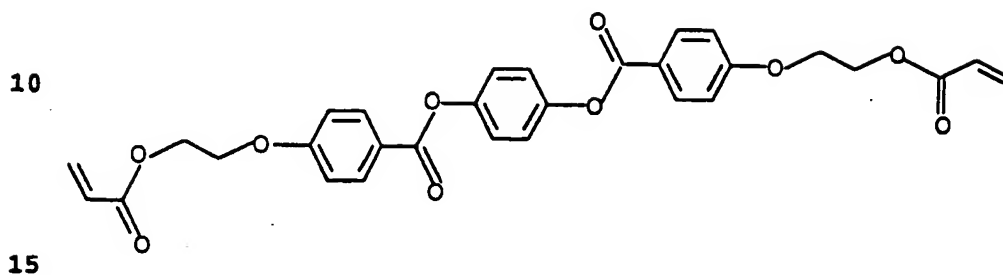
Bsp.	Z ¹ -Y ¹ -	A ¹	T ¹	T ²	T ³	A ²	-Y ² -Z ²
129		$\{CH_2-CH_2-O\}_3$				$\{O-CH_2-CH_2\}_3$	
130		$\{CH_2-CH_2-O\}_3$				$\{O-CH_2-CH_2\}_3$	
131		$\{CH_2-CH_2-O\}_3$				$\{O-CH_2-CH_2\}_3$	

Beispiel 132

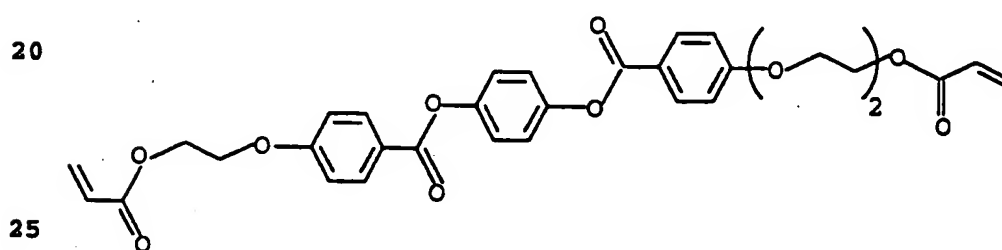
Mischung 33

5

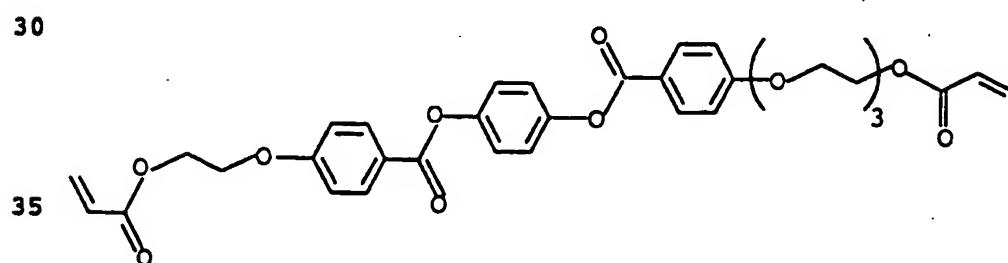
K1; Konzentration 25 mol%



K2; Konzentration 45 mol%



K3; Konzentration 5 mol%

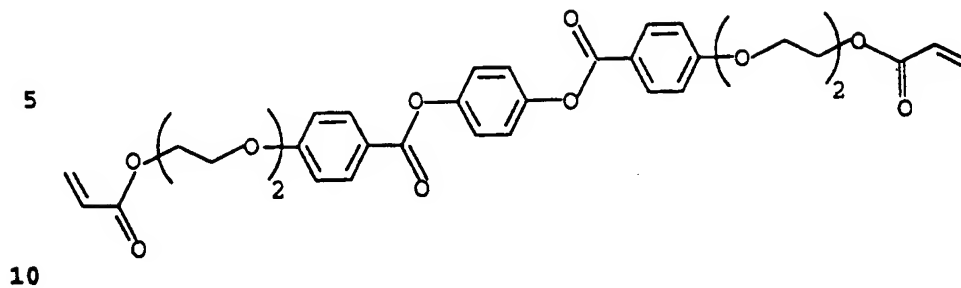


40

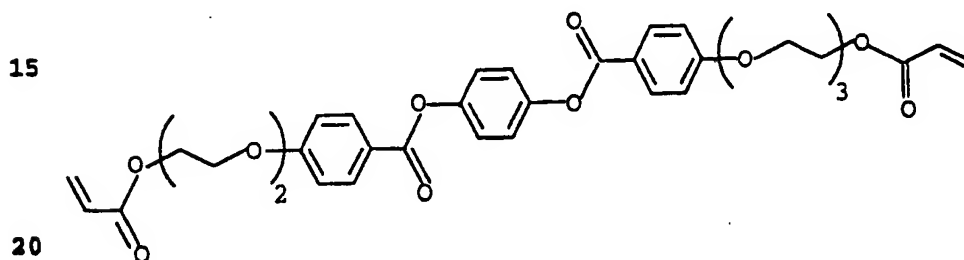
45

108

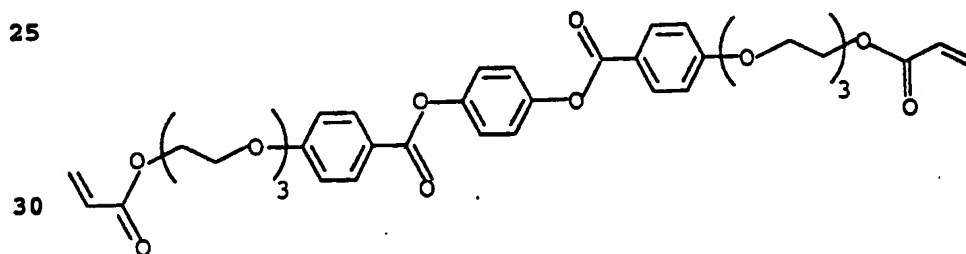
K4; Konzentration 20,25 mol%



K5; Konzentration 4,5 mol%



K6; Konzentration 0,25 mol%



Phasenverhalten: S 45 N 83 I

35

Beispiel 133

Mischung 34

40 K1 wie K1 Beispiel 132; Konzentration 23,75 mol%

K2 wie K2 Beispiel 132; Konzentration 42,75 mol%

K3 wie K3 Beispiel 132; Konzentration 4,75 mol%

45

K4 wie K4 Beispiel 132; Konzentration 19,2375 mol%

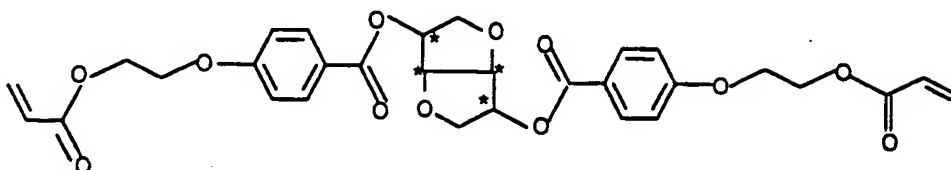
109

K5 wie K5 Beispiel 132; Konzentration 4,275 mol%

K6 wie K6 Beispiel 132; Konzentration 0,002375 mol%

5 K7; Konzentration 5 mol%

10



15

Phasenverhalten: S 41 Ch 81 I

Farbe: rot/grün

20 Beispiel 134

Mischung 35

K1 wie K1 Beispiel 132; Konzentration 23,25 mol%

25

K2 wie K2 Beispiel 132; Konzentration 41,85 mol%

K3 wie K3 Beispiel 132; Konzentration 4,65 mol%

30 K4 wie K4 Beispiel 132; Konzentration 18,8325 mol%

K5 wie K5 Beispiel 132; Konzentration 4,185 mol%

K6 wie K6 Beispiel 132; Konzentration 0,002325 mol%

35

K7; wie K7 Beispiel 133; Konzentration 7 mol%

Phasenverhalten: S 40 Ch 80 I

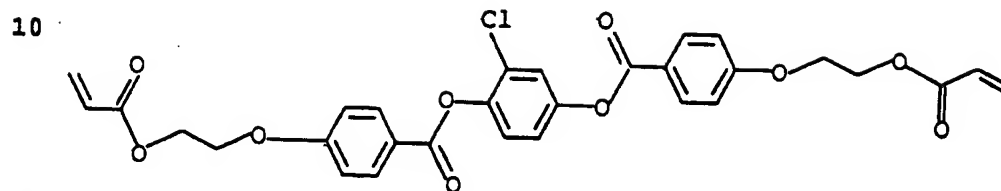
40 Farbe: grün/blau

45

Beispiel 135

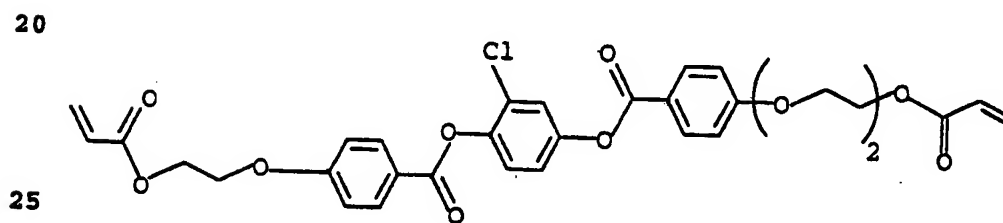
Mischung 36

5 K1; Konzentration 25 mol%



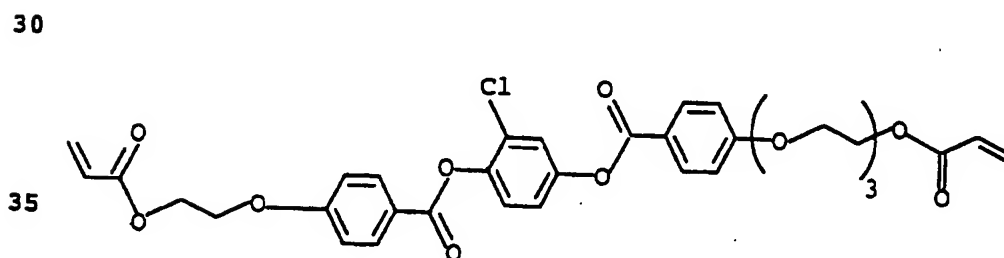
15

K2; Konzentration 22,5 mol%



25

K3; Konzentration 2,5 mol%



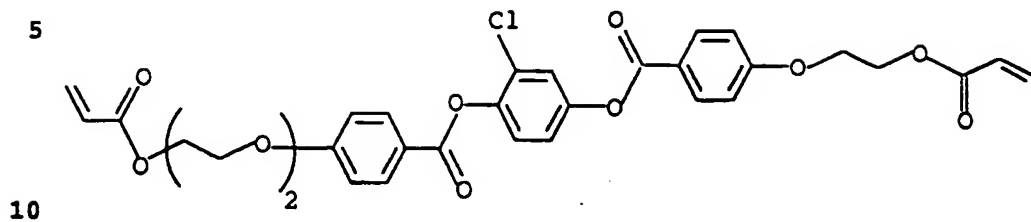
35

40

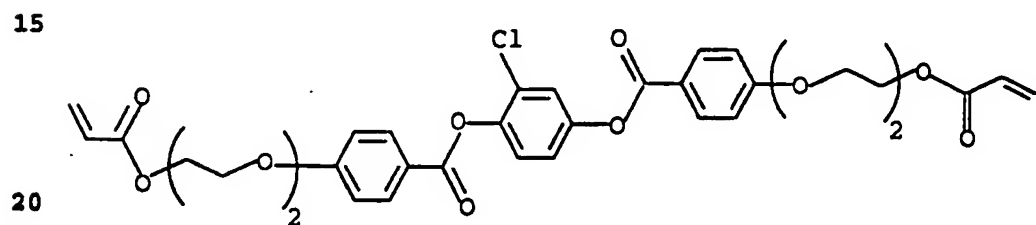
45

111

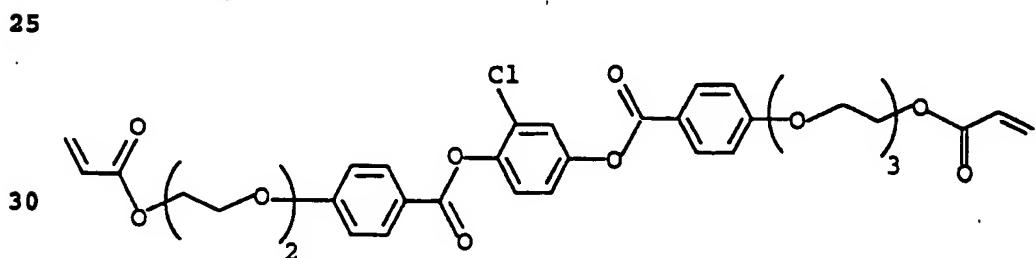
K4; Konzentration 22,5 mol%



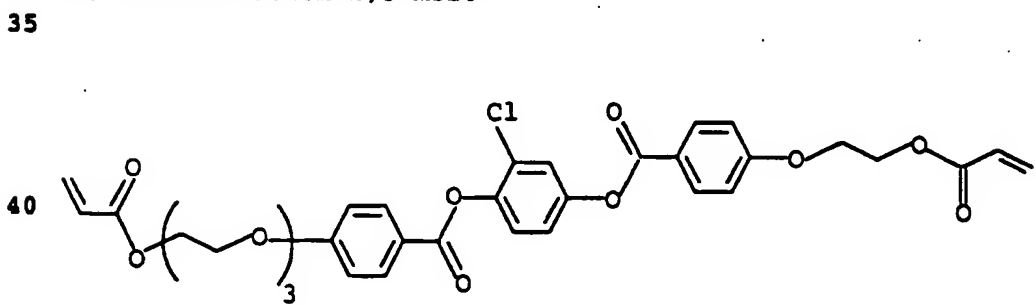
K5; Konzentration 20,25 mol%



K6; Konzentration 2,25 mol%



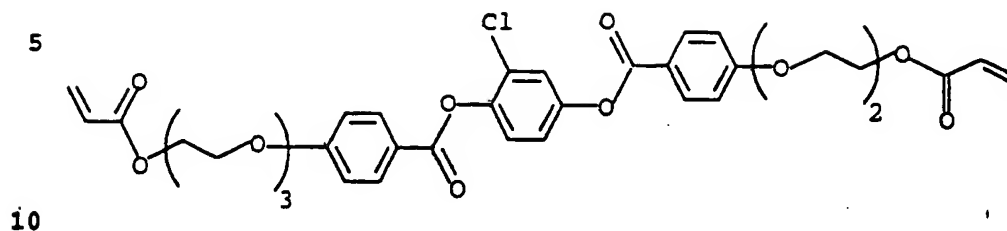
K7; Konzentration 2,5 mol%



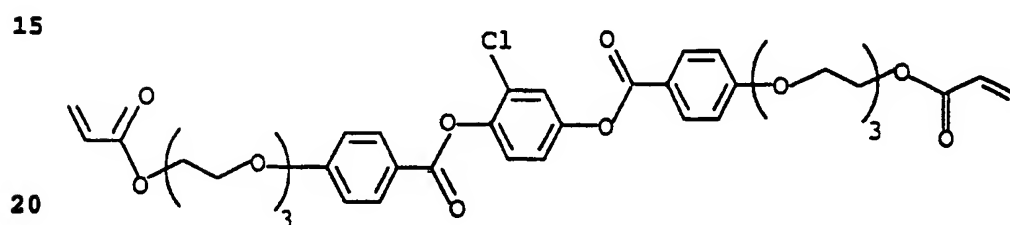
45

112

K8; Konzentration 2,25 mol%



K9; Konzentration 0,25 mol%



Phasenverhalten: S 45 N 78 I

25 Beispiel 136

Mischung 37

K1 wie K1 Beispiel 135; Konzentration 23,75 mol%

30

K2 wie K2 Beispiel 135; Konzentration 21,375 mol%

K3 wie K3 Beispiel 135; Konzentration 2,375 mol%

35 K4 wie K4 Beispiel 135; Konzentration 21,375 mol%

K5 wie K5 Beispiel 135; Konzentration 19,2375 mol%

40 K6 wie K6 Beispiel 135; Konzentration 2,1375 mol%

K7 wie K7 Beispiel 135; Konzentration 2,375 mol%

K8 wie K8 Beispiel 135; Konzentration 2,1375 mol%

45 K9 wie K9 Beispiel 135; Konzentration 0,2375 mol%

113

K10 wie K7 Beispiel 133; Konzentration 5 mol%

Phasenverhalten: S 43 Ch 70 I

5 Farbe: rot

Beispiel 137

Mischung 38

10

K1 wie K1 Beispiel 135; Konzentration 23,25 mol%

K2 wie K2 Beispiel 135; Konzentration 230,925 mol%

15 K3 wie K3 Beispiel 135; Konzentration 2,325 mol%

K4 wie K4 Beispiel 135; Konzentration 20,925 mol%

K5 wie K5 Beispiel 135; Konzentration 18,8325 mol%

20

K6 wie K6 Beispiel 135; Konzentration 2,0925 mol%

K7 wie K7 Beispiel 135; Konzentration 2,325 mol%

25 K8 wie K8 Beispiel 135; Konzentration 2,0925 mol%

K9 wie K9 Beispiel 135; Konzentration 0,2325 mol%

K10 wie K7 Beispiel 133; Konzentration 7 mol%

30

Phasenverhalten: S 41 Ch 70 I

Farbe: grün

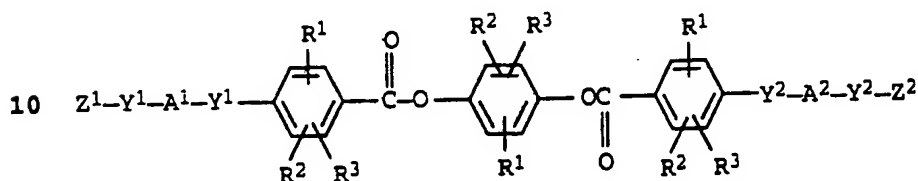
35

40

45

Patentansprüche

1. Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, die mindestens
5 zwei verschiedene Substanzen der allgemeinen Formel I



- 15 enthalten, in der die Reste

Z^1 , Z^2 unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,

- 20 Y^1 , Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung,
-O-, -COO-, -OCO- oder -S-,

A^1 , A^2 unabhängig voneinander einen Spacer und

- 25 R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis
 C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_1 - bis C_{20} -Alkoxycarbonyl, C_1 -
bis C_{20} -Monoalkylaminocarbonyl, Formyl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-
carbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-
carbonyloxy, C_1 - bis C_{20} -Alkylcarbonylamino, Hydroxy oder
Nitro bedeuten.

30

2. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, bei denen Z^1
und/oder Z^2 ein Rest der Formel $CH_2=CH-$, $CH_2=CCl-$, $CH_2=C(CH_3)-$
oder Vinylphenyl sind.

- 35 3. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, bei denen die
Reste Y^1 und Y^2 unabhängig voneinander eine direkte Bindung,
-O-, -COO- oder -OCO- sind.

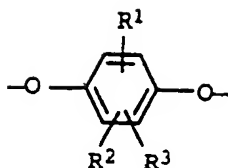
- 40 4. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, bei denen die
Reste A^1 und A^2 unabhängig voneinander gegebenenfalls durch
Ethersauerstoff oder Estergruppen unterbrochenes C_2 - bis
 C_{20} -Alkylen sind, wobei die Sauerstoffatome oder Estergruppen
in der Kette dritte C-Atome ersetzen können.

- 45 5. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, bei denen R^1 ,
 R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis
 C_{15} -Alkyl, C_1 - bis C_{15} -Alkoxy, C_1 - bis C_{15} -Alkoxycarbonyl, C_1 -

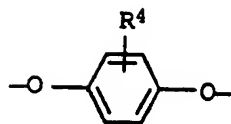
115

bis C₁₅-Monoalkylaminocarbonyl, Formyl, C₁- bis C₁₅-Alkyl-carbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C₁- bis C₁₅-Alkyl-carbonyloxy, C₁- bis C₁₅-Alkylcarbonylamino, Hydroxy oder Nitro bedeuten.

- 5
6. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 5, bei denen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, C₈- bis C₁₅-Alkyl, Methoxy, Ethoxy, C₈- bis C₁₅-Alkoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, C₈- bis C₁₅-Alkoxycarbonyl, 10 Formyl, Acetyl, C₈- bis C₁₅-Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Acetoxy, Hydroxy oder Nitro sind.
7. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 6, bei denen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 15 Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Formyl, Acetyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Acetoxy, Hydroxy oder Nitro sind.
8. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 50 %, vorzugsweise 1 bis 30 %, 20 polymerisierbare chirale Verbindungen enthalten, wobei diese chiralen Verbindungen flüssigkristallin oder nicht flüssigkristallin sein können.
9. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, bei 25 denen die Reste R¹ bis R³, Z¹, Z², Y¹, Y², A¹ und A² die angegebene Bedeutung haben und die Gruppen -A¹-Y¹- und -Y²-A² nicht gleichzeitig gleiche -O-alkylen-Reste sind.
10. Verbindungen gemäß Anspruch 9, bei denen die Reste A¹ und A² 30 verschieden sind.
11. Verbindungen gemäß Anspruch 9, bei denen die Reste Z¹ und Z² verschieden sind.
- 35 12. Verbindungen gemäß Anspruch 9, bei denen mindestens 2 der Reste Y¹ und/oder Y² verschieden sind.
13. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 1, bei denen der 40 Molekülteil



der Formel



15

entspricht, wobei

R^4 C₂- bis C₁₅-Alkyl, C₂- bis C₁₅-Alkoxy, C₂- bis C₁₅-Alkanoyl, C₂- C₁₅-Alkanoyloxy oder C₂- bis C₁₅-Alkoxycarbonyl ist.

20

14. Verbindungen gemäß Anspruch 13, bei denen R^4 C₈- bis C₁₅-Alkyl, C₈- bis C₁₅-Alkoxy, C₈- bis C₁₅-Alkanoyl, C₈- bis C₁₅-Alkanoyloxy oder C₈- bis C₁₅-Alkoxycarbonyl ist.

25 15. Verwendung der Mischungen gemäß Anspruch 1 als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Polymere, als Basismaterial zur Herstellung von chiralen dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays, als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente.

30

16. Verwendung der Mischungen gemäß Anspruch 1 dotiert mit polymerisierbaren chiralen Verbindungen als Basismaterial für Farbeffekt- und Piezomaterialien.

35

40

45

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 95/00707

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
IPC6: C09K 9/38 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
IPC6: C09K				
Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beur. Anspruch Nr.		
X	EP, A2, 0331233 (M.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN), 6 September 1989 (06.09.89) --	1-16		
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 121, no. 18, 31 Oct 1994, abstract no. 217783, JP, A2, 06018864, (SATO, KOICHI ET AL) 28 Jan 1994 --	1-16		
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 119, no.26; 27 Dec 1993, (Columbus Ohio, US), Geibel, Kurt et al: "In situ photopolymerized, oriented liquid-crystalline diacrylates with high thermal conductivities". Abstract no. 271752 Adv. Mater. (Weinheim, Fed. Repub. Ger.) (1993), 5(2), 107-9 --	1-16		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie. </div>				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Bezeugung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsartiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsartiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </td> </tr> </table>			<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Bezeugung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsartiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsartiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Bezeugung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsartiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsartiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
6 Juni 1995		26. 06. 95		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchekommission		Bevollmächtigter Beauftragter		
Europäisches Patentamt, P.O. Box 1, 4818 Patentweg 1 NL-1220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-1040, Fax 31 631 650 41 Fax: (+31-70) 340-3016		EVA JOHANSSON		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 95/00707

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beur. Anspruch Nr.
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 116, no.16, 20 Apr 1992, (Columbus Ohio, US), Hikmet, R.A.M. et al: "Anisotropic polymerization shrinkage behavior of liquid-crystalline diacrylates". Abstract no. 153029 Polymer (1992), 33(1), 89-95 --	1-16
X	EP, A1, 0451905 (N.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN), 16 Oktober 1991 (16.10.91), the whole document --	1-8, 15-16
X	DE, A1, 2831909 (BASF AG), 7 Februar 1980 (07.02.80), the whole document --	1-8, 15-16
A	WO, A1, 9322397 (MERCK PATENT GMBH), 11 November 1993 (11.11.93), Anspruch 8, see example 11 --	1-16
A	EP, A1, 0512308 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 11 November 1992 (11.11.92) --	1-16
A	Angew. Chem., Band 99, 1987, Von Heino Finkelmann, "Flüssigkristalline Polymere" Seite 840 - Seite 848, see Table 2 compound (22) -- -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

SI 867

03/05/95

International application No.
PCT/EP 95/00707

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0331233	06/09/89	JP-A- 2006927 NL-A- 8802832 US-A- 4983479	11/01/90 18/09/89 08/01/91
EP-A1- 0451905	16/10/91	JP-A- 4227684 NL-A- 9000808 US-A- 5188760	17/08/92 01/11/91 23/02/93
DE-A1- 2831909	07/02/80	AT-T- 3557 CA-A- 1116841 EP-A,B- 0007574 JP-A- 1308487 JP-C- 1785560 JP-C- 1785686 JP-B- 4065114 JP-B- 4074393 JP-A- 55021479 US-A- 4293435	15/06/83 26/01/82 06/02/80 13/12/89 31/08/93 31/08/93 19/10/92 26/11/92 15/02/80 06/10/81
WO-A1- 9322397	11/11/93	NONE	
EP-A1- 0512308	11/11/92	DE-A- 4115415 JP-A- 5140233 US-A- 5332520	12/11/92 08/06/93 26/07/94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
03/05/95

Sf 57

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00707

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0331233	06/09/89	JP-A- 2006927 NL-A- 8802832 US-A- 4983479	11/01/90 18/09/89 08/01/91
EP-A1- 0451905	16/10/91	JP-A- 4227684 NL-A- 9000808 US-A- 5188760	17/08/92 01/11/91 23/02/93
DE-A1- 2831909	07/02/80	AT-T- 3557 CA-A- 1116841 EP-A,B- 0007574 JP-A- 1308487 JP-C- 1785560 JP-C- 1785686 JP-B- 4065114 JP-B- 4074393 JP-A- 55021479 US-A- 4293435	15/06/83 26/01/82 06/02/80 13/12/89 31/08/93 31/08/93 19/10/92 26/11/92 15/02/80 06/10/81
WO-A1- 9322397	11/11/93	KEINE	
EP-A1- 0512308	11/11/92	DE-A- 4115415 JP-A- 5140233 US-A- 5332520	12/11/92 08/06/93 26/07/94

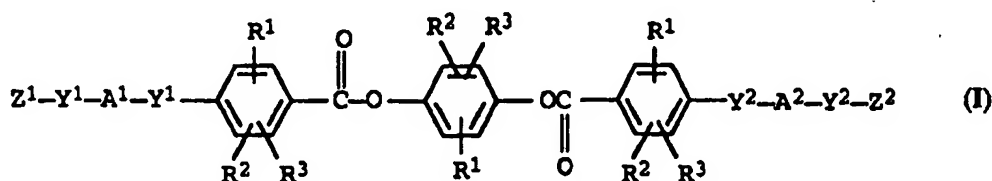


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 19/38	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/24454 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 1995 (14.09.95)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00707</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Februar 1995 (27.02.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 08 171.5 11. März 1994 (11.03.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). DELAVIER, Paul [DE/DE]; Mundenheimer Strasse 148, D-67061 Ludwigshafen (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Karlstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit revidiertem internationalem Recherchenbericht.</p> <p>(88) Veröffentlichungsdatum des revidierten Recherchenberichts: 11. Februar 1999 (11.02.99)</p>

(54) Title: NOVEL POLYMERISABLE LIQUID-CRYSTALLINE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: NEUE POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN



(57) Abstract

The invention concerns mixtures of liquid-crystalline compounds containing at least two different substances of general formula (I) in which the radicals Z¹, Z², independently of one another, mean a polymerisable group, Y¹, Y², independently of one another, mean a direct bond, -O-, -COO-, -OCO- or -S-, A¹, A², independently of one another, mean a spacer, and R¹, R² and R³ mean conventional substituents. The invention further concerns novel compounds of the given formula, in which at least two of the radicals Z¹, Z², Y¹, Y², A¹ or A² do not correspond. The mixtures and compounds according to the invention are suitable, inter alia, as a base material for colouring effect and piezo materials, preferably in chirally doped form.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, die mindestens zwei verschiedene Substanzen der allgemeinen Formel (I) enthalten, in der die Reste Z¹, Z² unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe, Y¹, Y² jeweils unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-, -COO-, -OCO- oder -S-, A¹, A² unabhängig voneinander einen Spacer und R¹, R² und R³ übliche Substituenten bedeuten sowie neue Verbindungen der angegebenen Formel, bei denen mindestens zwei der Reste Z¹, Z², Y¹, Y², A¹ oder A² nicht übereinstimmen. Die erfindungsgemäßen Mischungen und Verbindungen eignen sich u.a. als Basismaterial für Farbeffekt- und Piezomaterialien, vorzugsweise in chiral dotierter Form.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

REVISED
VERSION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP95/00707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ C09K 19/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A2, 0331233 (M.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) 6 September 1989 (06.09.89) ---	1-16
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 121, No. 18, 31 Oct. 1994, abstract No. 217783, JP, A2, 06018864, (SATO, KOICHI ET AL) 28 January 1994 ---	1-16
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 119, No. 26, 27 December 1993; (Columbus Ohio, US), Geibel, Kurt et al: "In situ photopolymerized, oriented liquid-crystalline diacrylates with high thermal conductivities". Abstract No. 271752 Adv. Mater. (Weinheim, Fed. Repub. Ger.) (1993), 5(2), 107-9 ---	1-16
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 116, No. 16, 20 April 1992, (Columbus Ohio, US), Hikmet, R.A.M. et al: "Anisotropic polymerization shrinkage behavior of liquid-crystalline diacrylates" Abstract No. 153029 Polymer (1992), 33(1), 89-95 ---	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 1995 (06.06.95)

Date of mailing of the international search report

26 June 1995 (26.06.95)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP95/00707

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A1, 0451905 (N.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN) 16 October 1991 (16.10.91) see the whole document ---	1-8, 15-16
X	DE, A1, 2831909 (BASF AG), 7 February 1980 (07.02.80) see the whole document ---	1-8, 15-16
A	WO, A1, 9322397 (MERCK PATENT GMBH), 11 November 1993 (11.11.93), claim 8, see example 11 ---	1-16
A	EP, A1, 0512308 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 11 November 1992 (11.11.92) ---	1-16
A	Angew. Chem., Vol. 99, 1987, Von Heino Finkelmann, "Flüssigkristalline Polymere" page 840- page 848, see table 2, compound (22). -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 95/00707

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0331233	06/09/89	JP-A- 2006927 NL-A- 8802832 US-A- 4983479	11/01/90 18/09/89 08/01/91
EP-A1- 0451905	16/10/91	JP-A- 4227684 NL-A- 9000808 US-A- 5188760	17/08/92 01/11/91 23/02/93
DE-A1- 2831909	07/02/80	AT-T- 3557 CA-A- 1116841 EP-A, B- 0007574 JP-A- 1308487 JP-C- 1785560 JP-C- 1785686 JP-B- 4065114 JP-B- 4074393 JP-A- 55021479 US-A- 4293435	15/06/83 26/01/82 06/02/80 13/12/89 31/08/93 31/08/93 19/10/92 26/11/92 15/02/80 06/10/81
WO-A1- 9322397	11/11/93		
EP-A1- 0512308	11/11/92	DE-A- 4115415 DE-D- 59202906 JP-A- 5140233 US-A- 5332520	12/11/92 00/00/00 08/06/93 26/07/94

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C09K 9/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPC6: C09K

Rechte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	EP, A2, 0331233 (M.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN), 6 September 1989 (06.09.89)	1-16
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 121, no. 18, 31 Oct 1994, abstract no. 217783, JP, A2, 06018864, (SATO, KOICHI ET AL) 28 Jan 1994	1-16
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 119, no. 26, 27 Dec 1993, (Columbus Ohio, US), Gaibel, Kurt et al: "In situ photopolymerized, oriented liquid-crystalline diacrylates with high thermal conductivities". Abstract no. 271752 Adv. Mater. (Weinheim, Fed. Repub. Ger.) (1993), 5(2), 107-9	1-16

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von
Feld C zu entnehmen.

[X] Siehe Anhang Patentfamilie.

<ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders gewinnvoll angesehen ist "B" Übriges Dokument, das jedoch mit der oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "C" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei zu belegen, durch die die Veröffentlichungsdatum einer in der in der Recherche behandelten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die als eine andere in derselben Klasse angegeben in (wie angegeben) "D" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Auswertung oder andere Maßnahmen bezieht "E" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem internationalen Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	<ul style="list-style-type: none"> T Weitere Veröffentlichungen, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden sind und mit der Anmeldung nicht kollidieren, sondern die zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von bekannter Benutzung, die beanspruchte Erfindung kann nicht aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von bekannter Benutzung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und eine Verbindung für eine Fachmann nachvollziehbar ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
---	---

Datum der Abschluß der internationalen Recherche

Abrechendatum des internationalen Recherchenberichts

6 Juni 1995

26. 06. 95

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt

Bevollmächtigter Bediensteter

Telefaxnr.

EVA JOHANSSON
Telefonnr.

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	STN International, File CA, Chemical abstract, volume 116, no.16, 20 Apr 1992, (Columbus Ohio, US), Hikmet, R.A.M. et al: "Anisotropic polymerization shrinkage behavior of liquid-crystalline diacrylates". Abstract no. 153029 Polymer (1992), 33(1), 89-95 --	1-16
X	EP, A1, 0451905 (N.V. PHILIPS GLOEILAMPENFABRIEKEN), 16 Oktober 1991 (16.10.91), insgesamt --	1-8, 15-16
X	DE, A1, 2831909 (BASF AG), 7 Februar 1980 (07.02.80), insgesamt --	1-8, 15-16
A	WO, A1, 9322397 (MERCK PATENT GMBH), 11 November 1993 (11.11.93), Anspruch 8, Siehe Beispiel 11 --	1-16
A	EP, A1, 0512308 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 11 November 1992 (11.11.92) --	1-16
A	Angew. Chem., Band 99, 1987, Von Heino Finkelmann, "Flüssigkristalline Polymere" Seite 840 - Seite 848, Siehe Tabelle 2 Verbindung (22) -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
28/08/95

SI

Internationales Aktienzeichen
PCT/EP 95/00707

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A2-	0331233	06/09/89	JP-A-	2006927	11/01/90
			NL-A-	8802832	18/09/89
			US-A-	4983479	08/01/91
EP-A1-	0451905	16/10/91	JP-A-	4227684	17/08/92
			NL-A-	9000808	01/11/91
			US-A-	5188760	23/02/93
DE-A1-	2831909	07/02/80	AT-T-	3557	15/06/83
			CA-A-	1116841	26/01/82
			EP-A, B-	0007574	06/02/80
			JP-A-	1308487	13/12/89
			JP-C-	1785560	31/08/93
			JP-C-	1785686	31/08/93
			JP-B-	4065114	19/10/92
			JP-B-	4074393	26/11/92
			JP-A-	55021479	15/02/80
			US-A-	4293435	06/10/81
WO-A1-	9322397	11/11/93	KEINE		
EP-A1-	0512308	11/11/92	DE-A-	4115415	12/11/92
			DE-D-	59202906	00/00/00
			JP-A-	5140233	08/06/93
			US-A-	5332520	26/07/94

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)